

# **Darstellung von chinoiden Diazoverbindungen und 1. 2. 3-Triazolen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von  
**Jürgen Dahlström**  
aus Sulzbach/Saar

Marburg 1965

1966



Darstellung von chinoiden  
Diazoverbindungen und  
1,2,3-Trioxolan

Digitized by the Internet Archive  
in 2026



# **Darstellung von chinoiden Diazoverbindungen und 1. 2. 3-Triazolen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von  
**Jürgen Dahlström**  
aus Sulzbach/Saar

Marburg 1965

Als Dissertation angenommen am: 21. 12. 1965

Berichterstatter: Professor Dr. Th. Severin

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Böhme

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 1. 1966

Meinen verehrten Eltern  
und meiner Frau  
gewidmet



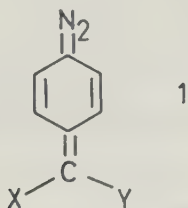
## Theoretischer Teil

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                       | Seite   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| I. Theoretischer Teil                                                                                 |         |
| 1. Allgemeiner Überblick über chinoide Diazo-<br>verbindungen und chinoide Methylenverbindun-<br>gen. | 7 - 11  |
| 2. Nitroarylierung von Dimedon mit p-Halogen-<br>nitrobenzol                                          | 13 - 17 |
| 3. Umsetzung von p-Fluornitrobenzol mit Dime-<br>thylformamid                                         | 19 - 21 |
| 4. Dinitroarylierung von Dimedon                                                                      | 23      |
| 5. Umsetzung von Nitroalkanen mit 1-Halogen-<br>2,4-dinitrobenzol                                     | 24 - 27 |
| 6. Reduktion der Nitrophenyldimedone                                                                  | 27 - 29 |
| 7. Diazotierung der Aminophenyldimedone                                                               | 29 - 30 |
| 8. Darstellung und Umsetzung von 2-(4-Diazo-<br>phenyl)- und 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-<br>dimedon    | 32 - 38 |
| 9. Zersetzung von 2-(4-Diazophenyl)-dimedon                                                           | 38 - 41 |
| 10. Synthese von 4-Nitro-1-aryl-1,2,3-triazolen<br>und homologer Derivate                             | 49 - 62 |
| 11. Zusammenfassung                                                                                   | 64      |
| II. Praktischer Teil                                                                                  | 66      |
| Inhaltsverzeichnis des praktischen Teiles                                                             | 67 - 69 |

Als im Jahre 1838 A.Woskresenski<sup>1)</sup> bei der Oxidation der Chinasäure p-Benzochinon entdeckte, war damit der einfachste Vertreter der Klasse der Chinone gefunden.

Ersetzt man in den Chinonen ein Sauerstoffatom oder beide durch andere Elemente oder Atomgruppen, so gelangt man zu den sogenannten chinoiden Verbindungen. Als funktionelle Derivate der Chinone wären hier die Chinonoxime, Chinonimine, Methylenchinone, Chinodimethane und die Chinondiazeide zu erwähnen.

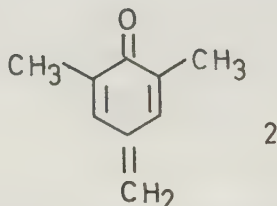


Bei Beginn meiner Untersuchungen waren chinoiden Diazoverbindungen mit einer paraständigen Methylen-Gruppe der allgemeinen Form (1) unbekannt. Es war das Ziel meiner Arbeit, derartige Verbindungen darzustellen und ihre Stabilität und deren Abhängigkeit von Substituenten zu untersuchen. Daher sei zuerst ein kurzer Überblick gegeben über die Stabilität der bisher schon bekannten chinoiden Methylenverbindungen einerseits und der bis zur Zeit untersuchten chinoiden Diazoverbindungen andererseits.

---

1) A.Woskresenski, Liebigs Ann.Chem. 27, 268 (1838)

Über Methylenchinone und deren Eigenschaften berichtete vor einiger Zeit A.B.Turner<sup>2)</sup>. Einfache Vertreter sowohl der ortho- als auch der para-Reihe sind sehr instabile Verbindungen, die leicht polymerisieren. Manche sind aber in verdünnter Lösung oder bei tiefen Temperaturen noch so weit stabil, daß sich ihre Eigenschaften untersuchen lassen.

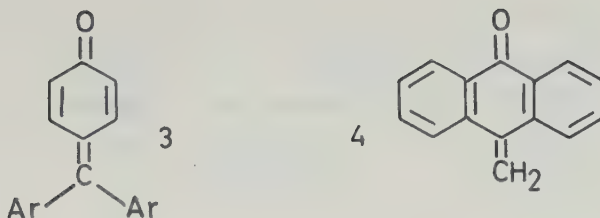


Von dem in Metastellung zur Methylengruppe zwei Alkylgruppen tragenden 2.6-Dimethyl-p-quinonmethid (2)<sup>3)</sup> wird berichtet, daß es bei Raumtemperatur in inerten Lösungsmitteln bei hoher Verdünnung ( $10^{-5}$ m) beständig ist; beim Einengen der Lösung tritt Polymerisation ein. Ist die exocyclische Methylengruppe durch aromatische Reste substituiert, so gelangt man zu den gut untersuchten Chinonmethiden der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe (3). Diese Verbindungen sind durch die Arylreste stabilisiert. 10-Methylenanthron (4)<sup>4)</sup> ist das einzige Beispiel eines Methylenchinons mit einer unsubstituierten Methylengruppe, das bei Raumtempera-

2) A.B.Turner, Quarterly Reviews 18, 347 (1964)

3) L.J.Filar u. S.Winstein, Tetrahedron Letters (London) 1960, No. 25, 9-16

4) K.H.Meyer, Liebigs Ann.Chem. 420, 135 (1919)



tur in fester Form beständig ist.

Ersetzt man im Methylenchinon das Sauerstoffatom durch eine Methylengruppe, so gelangt man zum Chinodimethan (5a). Die Chinodimethane sind, sofern sie aromatische Substituenten an den Kohlenstoffatomen 7 und 8 tragen, in der monomeren Form bei Raumtemperatur beständig. Als Beispiel wäre hier das Tetraphenyl-p-chinodimethan<sup>5)</sup> zu nennen. Der einfachste Vertreter, das p-Chinodimethan, wurde von L.A.Errede und B.F.Landrum<sup>6)</sup> durch Pyrolyse von p-Xylol dargestellt, wobei die Pyrolyseprodukte in Hexan von -78° eingeleitet wurden. Erwärmte man die Lösung auf Raumtemperatur, so trat Polymerisation ein. p-Xylylendiodide erhielten sie, wenn sie die p-Chinodimethanlösung bei -78° zu einer Jodlösung gaben.

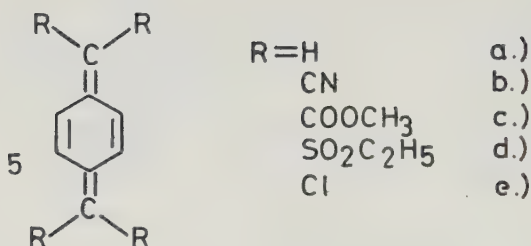
W.R.Hertler und Mitarbeiter<sup>7)</sup> beschrieben stabile, substituierte Chinodimethane, wie z. B. Tetracyano- (5b),

5) J.Thiele u. H.Balhorn, Chem.Ber. 37, 1469 (1904)

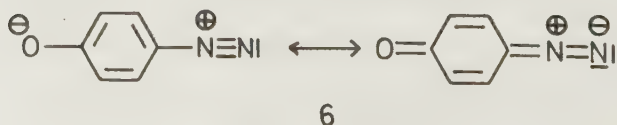
6) L.A.Errede u. B.F.Landrum, J.Amer.chem.Soc. 79, 4952 (1957)

7) a. D.S.Acker u. W.R.Hertler, J.Amer.chem.Soc. 84, 3370 (1962)

b. W.R.Hertler u. R.E.Benson, ibid. 84, 3474 (1962)



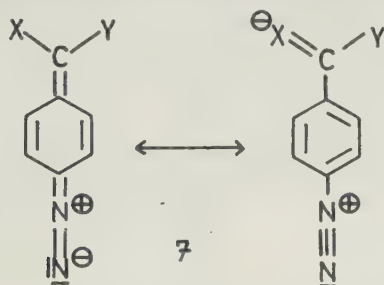
Tetrakis-(methoxycarbonyl)- (5c) und Tetrakis-(aethylsulfonyl)-chinodimethan (5d). Diese Verbindungen sind thermisch sehr beständig und lassen sich sublimieren. Durch Jodwasserstoff oder Thiophenol werden die Substanzen leicht reduziert. Die Stabilität dieser Chinodimethane kann der Gegenwart elektronenziehender Substituenten zugeschrieben werden, die eine Delokalisierung von Elektronen vom reaktionsfähigen Chinodimethan-kern bewirken. Tetrahalogenderivate waren bis vor kurzem unbekannt. In allerjüngster Zeit gelang es H.Gilch<sup>8)</sup> durch Pyrolyse von Hexachlor-p-xylyl an einem Kupfergewebe das bei -78° beständige α,α,α',α'-Tetrachlor-p-xylylen (5e) herzustellen. W.R.Hertler<sup>9)</sup> mißlang dagegen die Synthese des Tetrafluorchinodimethans.



8) H.Gilch, Angew.Chem. 77, 592 (1965)

9) W.R.Hertler, J.org.Chemistry 28, 2877 (1963)

Im Hinblick auf die von mir geplante Synthese von Verbindungen des Typs (1) beanspruchen neben den bisher erwähnten Chinonderivaten die Diazochinone besonderes Interesse. Im Vergleich zu den entsprechenden Diazoniumsalzen sind die tiefgefärbten Chinondiazaide (6) infolge von Resonanzstabilisierung beständiger. Durch Substituenten wie die Nitro- und die Carboxylgruppe kann eine weitere Stabilisierung bewirkt werden. Mineralsäuren führen die Diazochinone wieder in die entsprechenden Diazoniumsalze über. Verglichen mit den "gewöhnlichen Diazoniumsalzen" sind die Chinondiazaide weniger reaktiv gegenüber Phenolen und Basen. Durch Photolyse kann bei o-Diazophenolen Ringverengung<sup>10)</sup>, bei p-Diazophenolen<sup>11)</sup> die Bildung höhermolekularer Verbindungen eintreten.



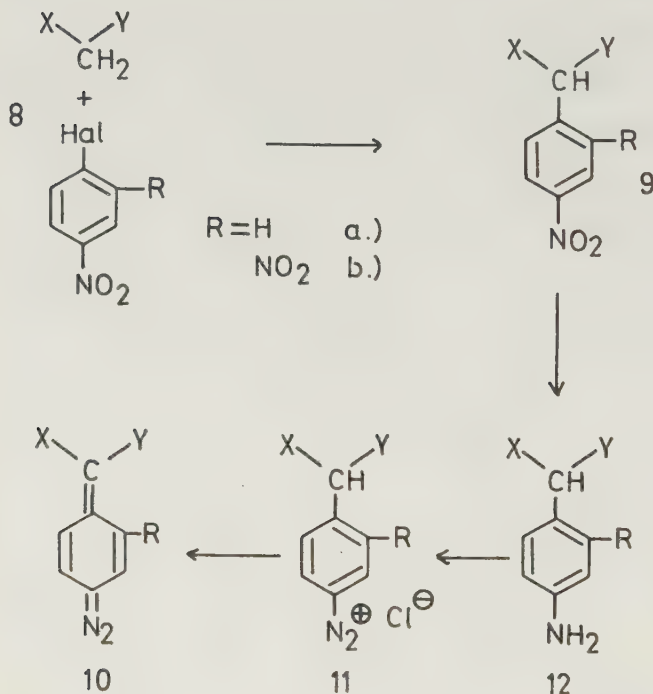
Auf Grund der bekannten Tatsachen erschien es aussichtsreich, eine Verbindung des Typs (7) darzustellen, bei der x und y elektronenziehende Substituenten waren und dadurch stabilisierend wirken soll-

10) O.Süs, Liebigs Ann.Chem. 556, 65,85 (1944)

11) O.Süs, K.Möller u. H.Heiss, Liebigs Ann.Chem. 598, 123 (1956)

ten. Je stärker allerdings diese elektronenziehende Wirkung ist, desto weniger sind dann die erhaltenen Verbindungen als chinoid, sondern eher als aromatisch anzusprechen.

Eine Möglichkeit zur Synthese derartiger Verbindungen ist im Formelschema (8 - 12) wiedergegeben.



Die bei der Umwandlung des Diazoniumsalzes (11) in die Diazoverbindung (10) erforderliche Abspaltung eines Protons sollte wiederum durch die elektronenziehenden Substituenten x und y erleichtert werden. Es

müßte also zunächst p-Halogennitrobenzol mit einer geeigneten CH-aciden Verbindung umgesetzt werden.

Über Arylierungen von CH-aciden Verbindungen mit Hilfe von p-Halogennitrobenzolen findet man nur wenige Angaben in der Literatur. p-Nitrophenylcyanessigsäureäthylester erhielten A.Fairbourne und H.R.Fawson<sup>12)</sup> durch Umsetzung von Cyanessigäthylester mit p-Chlornitrobenzol in Gegenwart von Natriumalkoholat. Eine Ausbeute geben die genannten Autoren nicht an. C.A. Grob und O.Weissbach<sup>13)</sup> mißlang eine analoge Umsetzung mit Malonester. Sie isolierten aus dem Reaktionsgemisch von p-Chlornitrobenzol und dem Kaliumsalz des Malonsäurediäthylesters den größten Teil des Ausgangsproduktes.

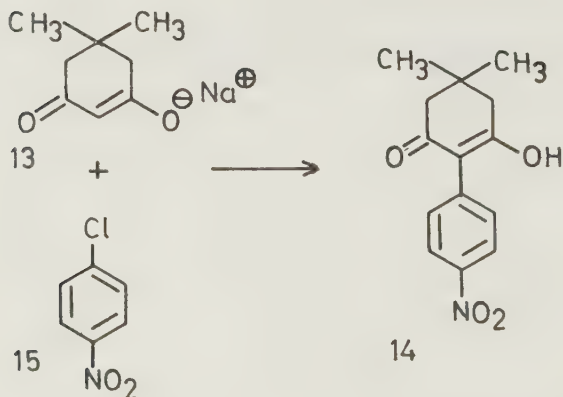
Als gut kristallisierende, auch gegenüber Alkalien verhältnismäßig stabile Verbindung erschien mir Dimedon als CH-acide Komponente geeignet. Bei der geplanten Synthese muß nach der Arylierung der CH-aciden Verbindung eine Nitrogruppe reduziert werden. Im Verlauf dieser Reduktion darf aber die CH-acide Komponente nicht angegriffen werden. Diese Forderung erfüllt Dimedon weitgehend, da es als vinyloge Carbonsäure gegenüber Reduktionsmitteln verhältnismäßig stabil ist. Als ich das Natrium- bzw. das Kaliumsalz des Dimedons mit p-Chlornitrobenzol in Methanol bzw. Äthanol erhitzte, isolierte ich nach vierstündiger

---

12) A.Fairbourne u. H.R.Fawson, J.chem.Soc. (London) 129, 48 (1927)

Reaktionszeit unverändertes Ausgangsprodukt.

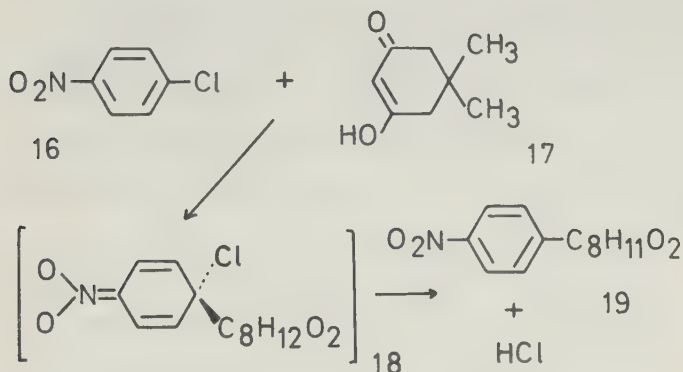
Aus den Untersuchungen von C.A.Grob und O.Weissbach<sup>13)</sup> war bekannt, daß p-Chlornitrobenzol wesentlich weniger reaktionsfähig ist als die entsprechende Orthoverbindung. Dies beruht wohl darauf, daß der orthoständige Substituent durch die Nitrogruppe infolge des größeren induktiven Effektes stärker aktiviert ist. Dieses Ergebnis wird auch durch Untersuchungen von A.Brewin und E.E.Turner<sup>14)</sup> bestätigt, die, als sie die Reaktivitäten einiger Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzole verglichen, feststellten, daß p-Chlornitrobenzol gegenüber Piperidin die am wenigsten reaktionsfähige Verbindung ist und die Orthoverbindung sechsendreißigmal schneller reagiert.



13) C.A.Grob u. O.Weissbach, *Helv.chim.Acta* **44**, 1748 (1961)

14) A.Brewin u. E.E.Turner, *J.chem.Soc. (London)* **130**, 332 (1928)

Um durch Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ließ ich nun das Natriumsalz des Dimedons (13) in dem polaren Lösungsmittel Dimethylformamid bei 160° mit p-Chlornitrobenzol (15) reagieren. Tatsächlich ließ sich jetzt in 23%iger Ausbeute 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon (14) darstellen. Die Reaktion dürfte ähnlich wie bei der Umsetzung von Piperidin mit p-Chlornitrobenzol<sup>15)</sup> über einen Additions-Eliminierungs-Reaktionsmechanismus verlaufen (16-19).



Derartige nucleophile aromatische Substitutionen erfolgen schneller, wenn das Chloratom durch Fluor ersetzt ist. G.P.Briner und Mitarbeiter<sup>16)</sup> untersuchten

15) J.Sauer u. R.Huisgen, *Angew.Chem.* **72**, 296 (1960)

16) G.P.Briner, J.Miller, M.Liveris u. P.G.Lutz, *J.chem.Soc. (London)* **1954**, 1265

die Umsetzungen von p-Halogennitrobenzolen mit Natrium-methylat und stellten fest, daß die Reaktionsfähigkeit in folgender Weise zunimmt:  $J < Cl \leq Br \ll F$ . M.J.Rarick und Mitarbeiter<sup>17)</sup> fanden auch, daß das Fluoratom in p-Fluornitrobenzol bemerkenswert beweglich ist und mit Alkoholat und Phenolat unter fast quantitativer Ätherbildung reagierte.

Von diesen Voraussetzungen ausgehend ließ ich nun p-Fluornitrobenzol mit dem Natriumsalz des Dimedons in Dimethylformamid bei Siedehitze reagieren. In 55%iger Ausbeute isolierte ich 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon (14). Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich aus der Elementaranalyse und der Laugenlöslichkeit, die zeigt, daß keine Arylierung am Sauerstoffatom zum Phenolester, sondern eine CC-Verknüpfung eingetreten ist.

In neuerer Zeit wurde eine allgemeine Methode zur Arylierung CH-acider Verbindungen mit Diphenyliodoniumsalzen bekannt<sup>18)</sup>. F.M.Beringer und Mitarbeiter setzten unter anderem auch Dimedon um<sup>18)</sup>. Sie erhielten bei der Reaktion von Dimedon (20) mit 2-Nitrodiphenyliodoniumbromid (21) nebeneinander 2-(o-Nitrophenyl)-dimedon (22) und den o-Nitrophenylester des 2-(o-Nitrophenyl)-dimedons (23). 4-Nitrodiphenyliodoniumbromid hatten F.M.Beringer und Mitarbeiter<sup>19)</sup>

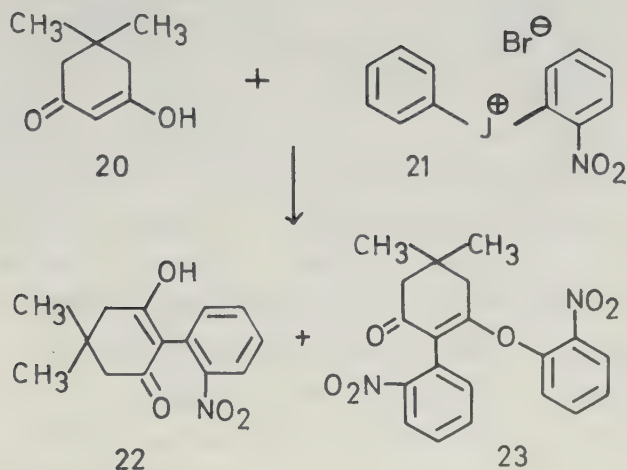
---

17) M.J.Rarick, R.Q.Brewster u. F.B.Dains, J.Amer.chem.Soc. 55, 1289 (1933)

18) F.M.Beringer, P.S.Forgione u. M.D.Yudis, Tetrahedron (London) 8, 49 ff. (1960)

19) F.M.Beringer, R.A.Falk, M.Karniol, I.Lillien, G.Masullo, M.Mausner u. E.Sommer, J.Amer.chem.Soc. 81, 342 ff. (1959)

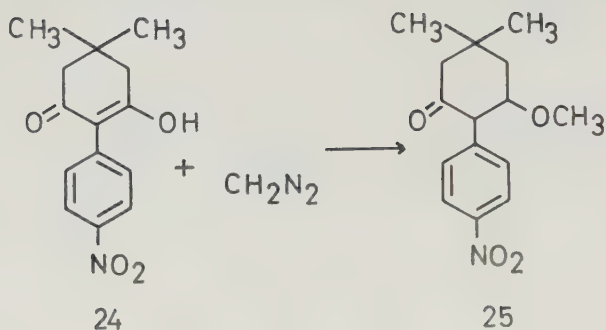
zwar dargestellt, jedoch nicht mit CH-aciden Substanzen umgesetzt.



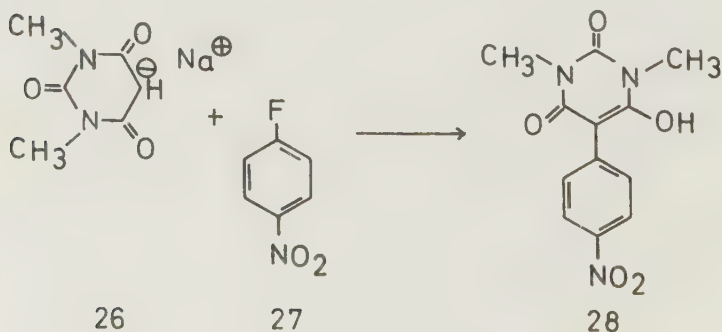
Nach dieser Arylierungsmethode erhielt ich 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon in 27%iger Ausbeute. Da die Darstellung der Iodoniumsalze mehrere Stufen erfordert und die Ausbeute an aryliertem Produkt nicht hoch ist, bietet diese Methode keine Vorteile gegenüber der Arylierung mittels p-Fluornitrobenzol.

Durch die Umsetzung von 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon (24) mit Diazomethan entsteht der Monomethylester dieser Verbindung (25). Im Gegensatz zu dem von D.Vorländer und M.Kohlmann<sup>20)</sup> beschriebenen unsubstituierten Dimedonmonomethylester ist 25 stabil und zerfällt nicht beim Aufbewahren.

20) D.Vorländer u. M.Kohlmann, Liebigs Ann.Chem. 322, 253 (1902)



Das Natriumsalz der N,N'-Dimethylbarbitursäure (26) reagierte ebenfalls mit p-Fluornitrobenzol in der gewünschten Richtung, wobei 1,3-Dimethyl-5-(p-nitrophenyl)-barbitursäure (28) entstand. Die Struktur der Verbindung ergibt sich aus der Elementaranalyse und der guten Löslichkeit in Lauge, aus der wieder geschlossen werden kann, daß die Arylierung am Kohlenstoff und nicht am Sauerstoff eingetreten ist.



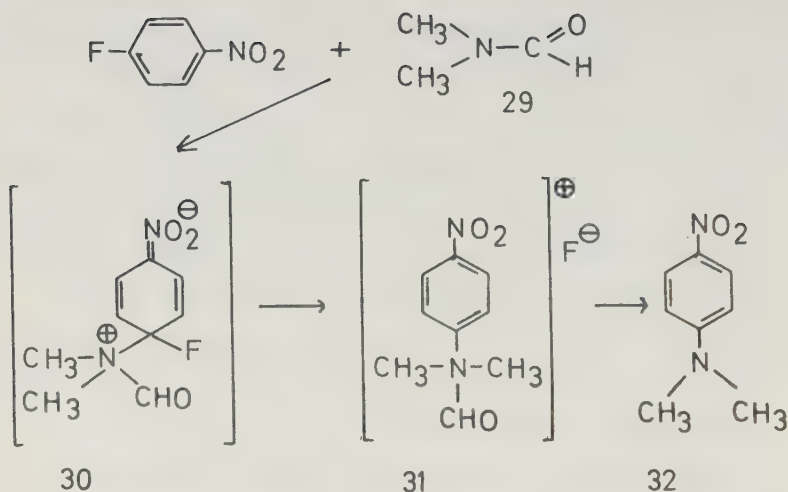
Eine unerwartete Reaktion trat bei der Umsetzung des Natriumsalzes der Barbitursäure ein. Dieses wurde in Dimethylformamid gelöst und sechs Stunden mit p-Fluornitrobenzol zum Sieden erhitzt. Der Methylenchloridextrakt der alkalischen Lösung enthielt N.N-Dimethyl-p-nitroanilin. Nach der Abtrennung des Anilinderivates wurde die alkalische Lösung angesäuert und extrahiert. Arylierte Barbitursäure konnte hierbei nicht gefaßt werden. Auch bei der Umsetzung des Natriumsalzes von Fluoren mit p-Fluornitrobenzol entstand N.N-Dimethyl-p-nitroanilin.

Eine ähnliche Beobachtung machten H.Bredereck und Mitarbeiter<sup>21)</sup>. Sie erhielten, als sie auf Formamid 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol einwirken ließen, 2.4-Dinitroanilin.

Die Bildung von N.N-Dimethyl-p-nitroanilin läßt sich durch verschiedene Reaktionsmechanismen erklären: nach dem Formelschema (29-32) setzt sich Dimethylformamid mit p-Fluornitrobenzol zu einem Formylaminsalz (31) um. Dieses spaltet durch Baseneinfluß Kohlenmonoxid bzw. Formiat ab und geht in das Nitroanilin (32) über.

---

21) H.Bredereck, R.Gompper u. R.Theilig, Chem.Ber. 87, 537 ff. (1954)

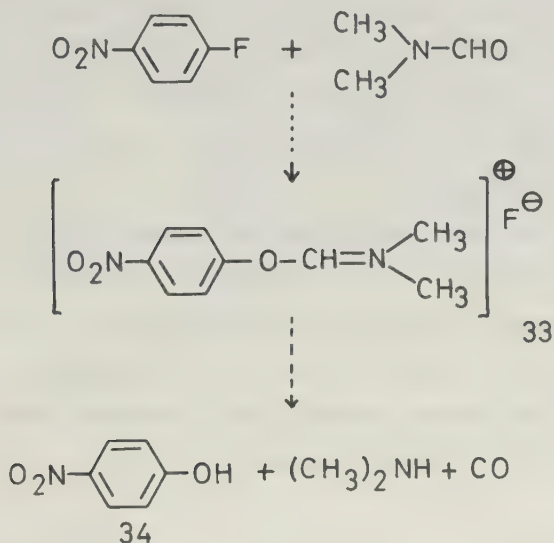


H.Bredereck<sup>21)</sup> nimmt an, daß die Nitroverbindung den Zerfall des Formamids in Kohlenmonoxid und Ammoniak katalysiert. Das freie Ammoniak setzt sich dann, da es schneller als Formamid reagiert, zum Amin um.

Durch die Arbeiten von H.Bredereck und Mitarbeitern<sup>22)</sup> und H.Meerwein und Mitarbeitern<sup>23)</sup> ist bekannt, daß sich Dimethylformamid mit Dimethylsulfat oder Triäthylloxonium-fluoroboraten glatt am Sauerstoff alkylieren läßt. Danach sollte man erwarten, daß bei der Umsetzung mit p-Fluornitrobenzol eventuell auch

- 22) H.Bredereck, R.Gompper, H.Rempfer, K.Klemm u. H.Keck, Chem.Ber. 92, 329 (1959);  
H.Bredereck, F.Effenberger u. G.Simchen, ibid. 96, 1351 (1963)
- 23) H.Meerwein, P.Borner, O.Fuchs, H.J.Sasse, H.Schrodt u. J.Spill, Chem.Ber. 89, 2060 (1956)

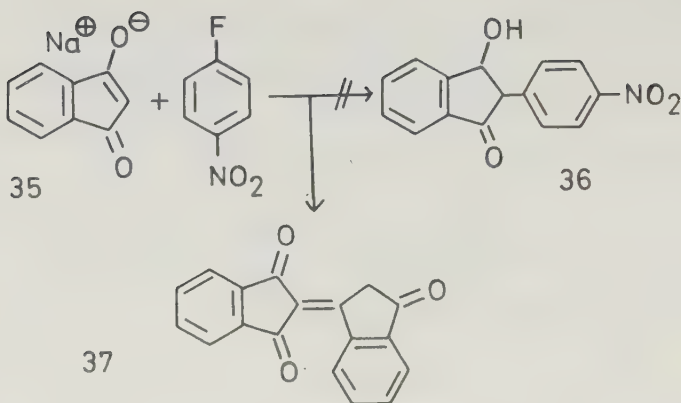
ein Zwischenprodukt der Formel 33 entstehen könnte. Jedoch sollte bei der weiteren Umsetzung von 33 p-Nitrophenol (34) gebildet werden, das aber im Reaktionsgemisch nicht nachzuweisen war. Damit erscheint dieser Reaktionsverlauf als unwahrscheinlich.



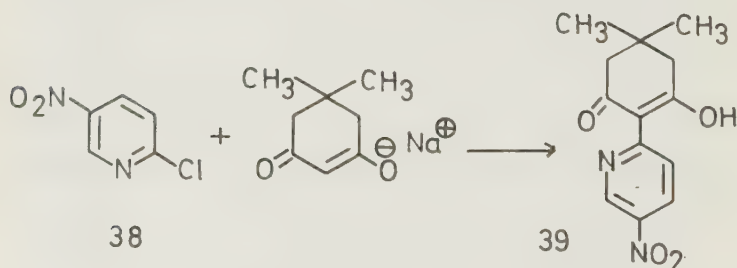
Welche Theorie dem wahren Ablauf der Reaktionen entspricht und inwieweit verschiedene Reaktionsmechanismen nebeneinander ablaufen, ist auf Grund des vorliegenden Materials nicht zu entscheiden.

1.3-Indandion (35) reagierte auch nicht in der gewünschten Weise mit p-Fluornitrobenzol. Durch Selbstkondensation entstand Bindon (37), das bereits durch W. Wislicenus<sup>24)</sup> dargestellt wurde.

24) W. Wislicenus u. A. Kötze, Liebigs Ann. Chem. 252, 77 (1889)



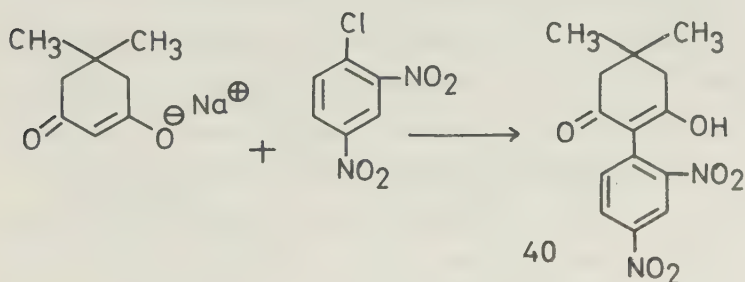
Da das Chloratom im 2-Chlor-5-nitro-pyridin (38) sowohl durch den orthoständigen Pyridinstickstoff als auch durch die paraständige Nitrogruppe aktiviert ist, konnte bei der Darstellung von 2-(5-Nitro-pyridyl)-dimedon (39) auf die Anwendung der entsprechenden Fluorverbindung verzichtet werden.



Die Untersuchungen über Diazooxide hatten ergeben, daß die Nitro- und die Carboxylgruppe stabilisierend wirken. Um eine möglichst beständige Diazomethylenverbindung des Typs 10 darzustellen, erschien

es aussichtsreich, diese Verbindung mit einer Nitrogruppe als Substituenten ( $R=NO_2$ ) zu synthetisieren. Dazu war es notwendig, 2.4-Dinitrohalogenbenzol mit einer CH-aciden Substanz umzusetzen.

Die Dinitroarylierung verlief wesentlich einfacher, da das Chloratom im 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol durch die beiden Nitrogruppen derart aktiviert ist, daß Dimedon in Anwesenheit äquimolarer Mengen Natriumalkoholates schon in siedendem Äthanol reagierte. In 63%iger Ausbeute entstand so 2-(2.4-Dinitrophenyl)-dimedon (40). Diese Substanz war auch schon von H.G. Garg<sup>25)</sup> durch Reaktion von 1-Brom-2.4-dinitrobenzol mit dem Natriumsalz des Dimedons dargestellt worden, als er das Verhalten reaktionsfähiger Methylenverbindungen gegenüber Polynitrohalogenbenzolen untersuchte.



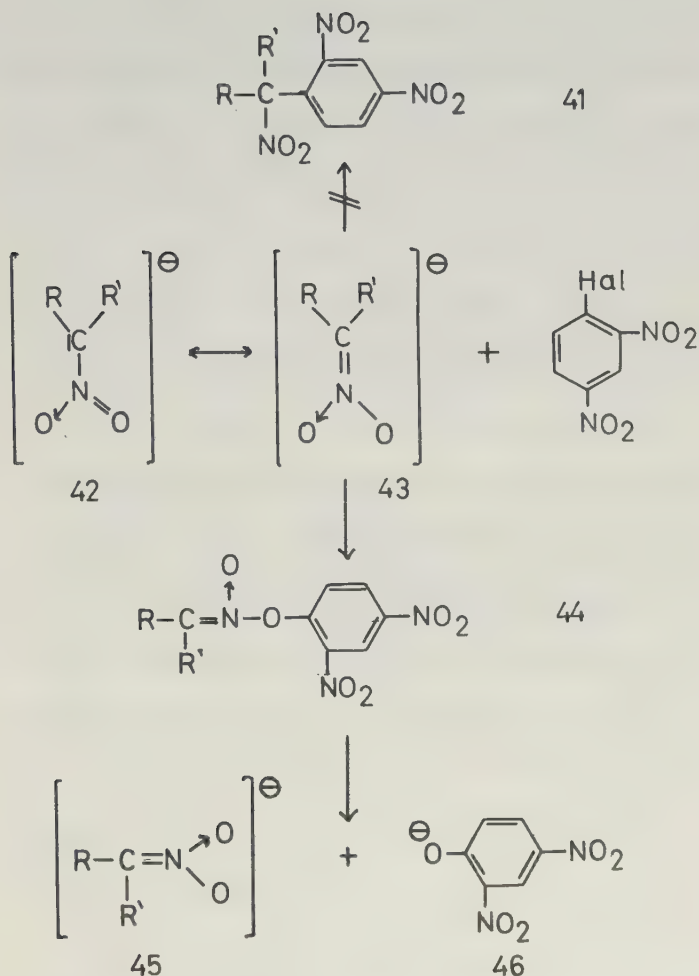
25) H.G.Garg, J.Indian chem.Soc. 38, 343 (1961)

Es erschien in diesem Zusammenhang von Interesse, als CH-acide Komponente aliphatische Nitroverbindungen zu verwenden mit dem Ziel, C-arylierte Nitroalkane der allgemeinen Formel (41) darzustellen. Zu diesem Zweck setzte ich Nitromethan, Nitroäthan und 2-Nitropropan mit 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol und 1-Fluor-2.4-dinitrobenzol um. B.B.Dey und Y.G.Doraiswami<sup>26)</sup> konnten bei der Umsetzung von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol mit dem Natriumsalz des Nitromethans in siedendem Äthanol keine Reaktion zwischen den Partnern feststellen.

Im Gegensatz zu diesem negativen Ergebnis beobachtete ich, daß sich die Natriumsalze der eingesetzten Nitroalkane in Dimethylformamid bei Siedehitze umsetzen. Ich isolierte als Reaktionsprodukt 2.4-Dinitrophenol, dessen Bildung sich folgendermaßen erklären läßt: das Anion des Nitroparaffins (43) setzte sich mit Chlordinitrobenzol zu dem entsprechenden Nitronsäureester (44) um. Da ich die Verbindung 41 erwartete, extrahierte ich mit 2n-NaOH, denn es war anzunehmen, daß sowohl das 2.4-Dinitrophenylnitromethan als auch das entsprechende Äthanderivat laugunlöslich waren. 44 ist vermutlich gegenüber Alkalien instabil, so daß eine Spaltung des Esters in das Phenolation (46) und das Anion des Nitroalkans eintritt; isoliert wurde nur 2.4-Dinitrophenol.

---

26) B.B.Dey u. Y.G.Doraiswami, J.Indian chem.Soc. 10, 309 ff. (1933)



Um die als Zwischenprodukt angenommenen Verbindungen (44) zu erhalten, rührte ich die in wasserfreiem Tetrahydrofuran bereiteten Kaliumsalze der Nitroal-

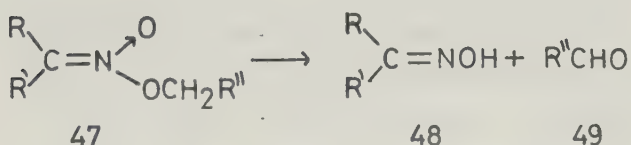
kane vierundzwanzig Stunden mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol bei Raumtemperatur. Von dem entstandenen Niederschlag wurde abfiltriert. Das eingeeengte Filtrat, das einen viskosen, schlecht kristallisierenden Rückstand hinterließ, reinigte ich über Aluminiumoxid (neutral). Danach erhielt ich Kristalle. Sie zeigten auch nach zweimaligem Umkristallisieren noch keinen scharfen Schmelzpunkt, denn bereits ab  $100^{\circ}$  sinterte ein Teil der Substanz zusammen, und bei  $168^{\circ}$  war das gesamte Kristallpulver geschmolzen. Da 2,4-Dinitrophenol bei  $114^{\circ}$  schmilzt, ist anzunehmen, daß neben dem Dinitrophenol noch eine andere Substanz vorliegt, die möglicherweise die Konstitution 44 besitzt. Das erhaltene Produkt zeigte trotz wiederholten Umkristallisierens noch ein Schmelzintervall. Nach erneuter Filtration über Aluminiumoxid konnte nur 2,4-Dinitrophenol isoliert werden. Da vermutet wird, daß intermediär ein Nitronsäureester (44) bei der Umsetzung vorliegt, sei kurz auf derartige Verbindungen eingegangen.

Resonanzstabilisierte Vertreter der Nitronsäureester sind schon länger bekannt. O-methyl-aci-nitro-Verbindungen wurden vor nicht allzu langer Zeit von N.Kornblum und Mitarbeiter<sup>27)</sup> dargestellt. Insbesondere die einfachen Vertreter sind sehr instabil, denn sie

---

27) N.Kornblum u. R.A.Brown, J.Amer.chem.Soc. 85, 1359 (1963)

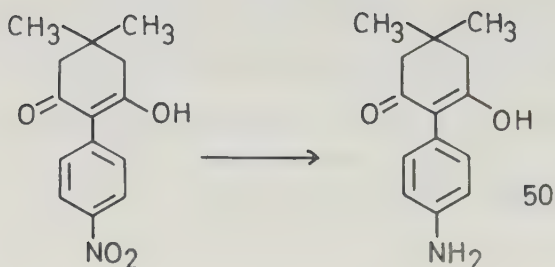
zerfallen schon bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen in Oxim und Aldehyd (48 und 49)<sup>28)</sup>. Phenol-ester sind bisher noch nicht bekannt. Auf Grund meiner Ergebnisse ist es wahrscheinlich, daß derartige einfache Vertreter unter den von mir angewendeten Bedingungen nicht genügend stabil sind, um isoliert werden zu können.



Die Reduktion der beiden 2-Phenyldimedonderivate (14 und 40) zu den entsprechenden Aminen gelang auf verschiedenen Wegen. Die Umsetzung von 14 mit Natriumdithionit in verdünnter Lauge führte in 75%iger Ausbeute zum 2-(p-Aminophenyl)-dimedon (50)<sup>29)</sup>. In etwas geringerer Ausbeute erhält man 50 bei der Reduktion von 14 mit Zinn-II-chlorid und konzentrierter Salzsäure. Die erstgenannte Methode ist weniger zeitraubend und aufwendig.

28) E.H.Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Vol.I, S. 361, Elsevier Publishing Co., New York 1951

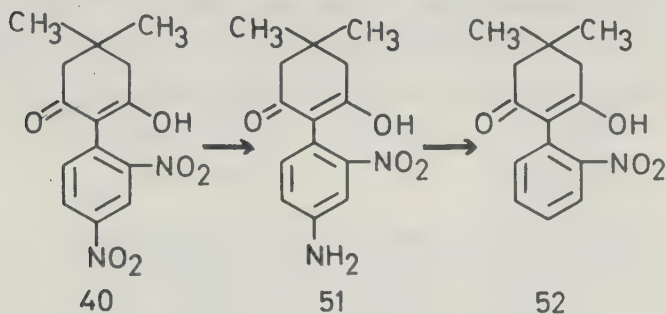
29) R.Schröter, Houben-Weyl XI, 1,438 ff. (1957)



Die Reduktion des Dinitrophenyldimedons zu 2-(2-Nitro-4-amino-phenyl)-dimedon erwies sich als schwierig. Erst nach zahlreichen Versuchen wurde in einer äthanolischen Ammoniumsulfidlösung das geeignete Reagenz für eine selektive Reduktion gefunden. Weder die Umsetzung in Pyridin unter Einleiten von Schwefelwasserstoff noch die Reduktion mittels Ferrosulfat oder Natriumsulfid ergaben befriedigende Ergebnisse. In 51%iger Ausbeute entstand 2-(2-Nitro-4-amino-phenyl)-dimedon (51), als ich in eine Lösung von 2-(2,4-Dinitrophenyl)-dimedon in Äthanol/Ammoniak vierundzwanzig Stunden lang Schwefelwasserstoff einleitete. Die Konstitution der Verbindung ergibt sich nicht aus der Elementaranalyse, denn die selektive Reduktion kann sowohl in 2- als auch in 4-Stellung eingetreten sein. Aus der Zusammenfassung von R.Schröter<sup>30)</sup> war mir bekannt, daß die verschiedenen Reduk-

30) R.Schröter, Houben-Weyl XI, 1,481 ff. (1957)

tionsmittel eine gewisse Selektivität bei der Reduktion von Dinitroaromaten besitzen. Mit Zinn-II-chlorid bilden sich vorwiegend o-Amino-p-nitro-Verbindungen. Hauptsächlich p-Amino-o-nitro-aromaten entstehen mit Schwefelwasserstoff/Ammoniak. S. Gabriel und R. Meyer<sup>31)</sup> erhielten z. B. aus 2.4-Dinitrophenyllessigsäure mit Schwefelwasserstoff 2-Nitro-4-aminophenyllessigsäure.



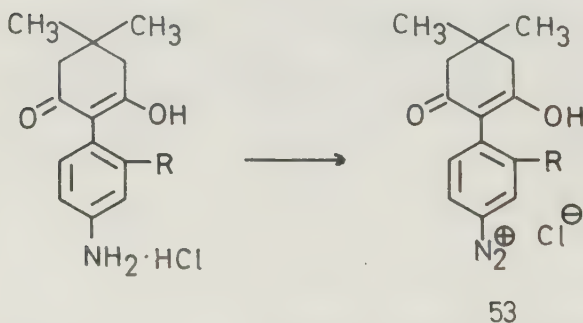
Zum Beweis für die Annahme, daß die 2-Nitro-4-amino-Verbindung (51) entstanden war, wurde die erhaltene Substanz diazotiert und anschließend mit hypophosphoriger Säure reduziert<sup>32)</sup>. Das entstandene 2-(o-Nitrophenyl)-dimedon (52) ließ sich durch Mischschmelzpunkt identifizieren, da sich sowohl 2-(o-Nitrophenyl)- als auch 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon mit eindeutiger Stellung aus Dimedon mittels der erwähnten Arylierungsmethoden darstellen lassen.

Um zu den festen Diazoniumchloriden 53a und 53b zu gelangen, wurden die Amin-Hydrochloride von 50

31) S. Gabriel u. R. Meyer, Chem. Ber. 14, 824 (1881)

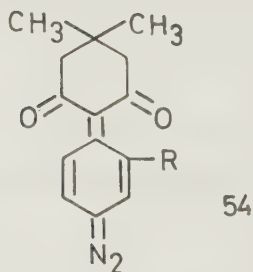
32) N. Kornblum, Org. Reactions II, 262 ff. (1949)

und 51 mit Amylnitrit in Eisessig bei 0° nach der Methode von A.Hantzsch und E.Jochem<sup>33)</sup> umgesetzt. Die entstandenen gelben Diazoniumsalze ließen sich mittels Äther aus der Lösung fällen und wurden durch mehrmaliges Umfällen aus Äthanol mit Äther gereinigt. Sie erwiesen sich als empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit, durch die sich die Salze sofort tiefrot verfärbten. Beim Erwärmen verpufften sie heftig.



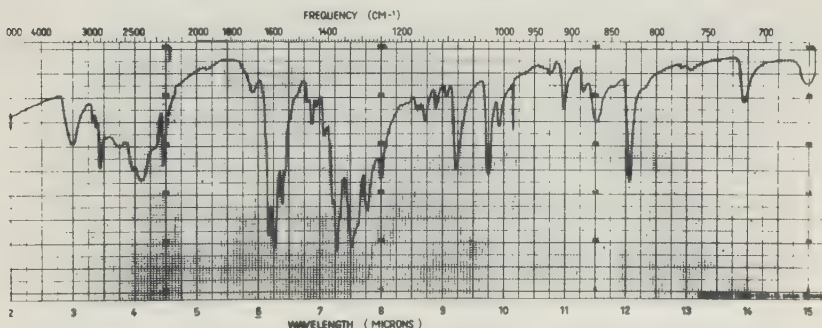
a. R = H

b. R = NO<sub>2</sub>



33) A.Hantzsch u. E.Jochem, Chem.Ber. 34, 3337 (1901)

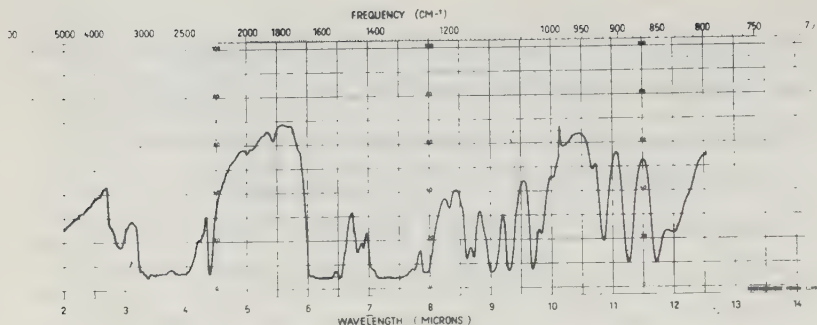
Im IR-Spektrum zeigten die Diazoniumsalze 53a und 53b eine Diazobande bei 2260/cm bzw. 2270/cm<sup>34)</sup>. Ähnliche Werte für die Diazobande in aromatischen Diazoniumsalzen wurden auch von verschiedenen Autoren beschrieben. K.B.Whetsel und Mitarbeiter<sup>35)</sup> stellten fest, daß die Diazoniumgruppe durch eine Absorptionsbande zwischen 2294/cm und 2110/cm (in Nujol) charakterisiert ist. Die genaue Position der Bande hängt hauptsächlich von der Natur des Diazoniumkations ab. Messungen von M.Aroney und Mitarbeitern<sup>36)</sup> ergaben die Werte 2309 - 2232/cm (in Nujol).



#### IR-Spektrum des

4-[2-Hydroxy-6-oxo-4.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-benzoldiazoniumchlorid (in KBr)

- 
- 34) I.L.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen & Co. Ltd., London, Sec.Edit. 1954
- 35) K.B.Whetsel, G.F.Hawkins u. F.E.Johnson, J.Amer.chem.Soc. 78, 3360 (1956)
- 36) M.Aroney, R.J.W.Le Fevre u. R.L.Werner, J.chem. Soc. (London) 1955, 276



IR-Spektrum des

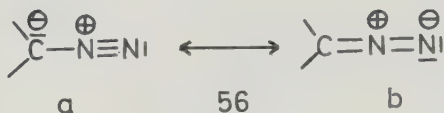
3-Nitro-4-[2-hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-benzoldiazoniumchlorid (in KBr)

Es gelang, aus den Diazoniumsalzen 53a und 53b die chinoiden Diazoverbindungen 2-(4-Diazophenyl)-dimedon (54a) und 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon (54b) darzustellen. Aus der wäßrigen Diazoniumsalzlösung fällt 54b durch Abpuffern mit Natriumbikarbonat als roter Niederschlag in 63%iger Ausbeute aus. Diese Substanz läßt sich aus Methanol durch Zusatz von Äther umkristallisieren und gibt auch nach vierundzwanzigstündigem Aufbewahren bei der Elementaranalyse noch gute Werte. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung langsam, ohne vorher zu schmelzen. Schnelles Erwärmen bewirkt ein explosionsartiges Verpuffen.

Die erhaltene Verbindung ist im Wesentlichen durch die mesomeren Grenzformen 55a, 55b bzw. 55c zu beschreiben. Das IR-Spektrum gibt darüber Aufschluß,



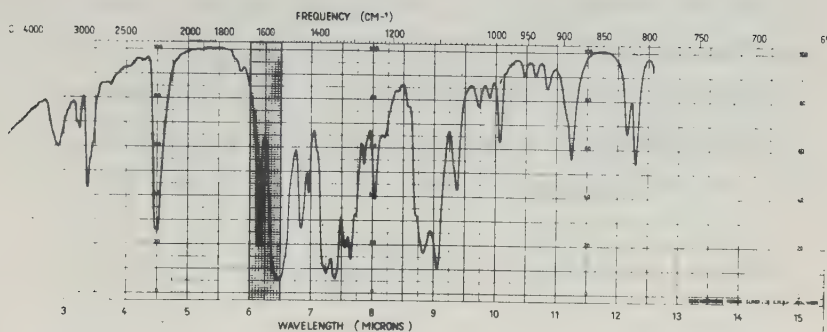
Diazoniumsalzen (und zwar 2304/cm). Durch ortho- oder paraständige elektronenliefernde Substituenten wird die Ausbildung der chinoiden Form 56b be-



günstigt. Die NN-Bande verschiebt sich damit in den langwelligen Bereich. So zeigt das diazotierte N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin eine deutlich langwelligere Absorption und zwar neben einer schwachen eine starke Bande bei 2151/cm bzw. 2141/cm<sup>35)</sup>. Die Ausbildung der chinoiden Form ist bei den Diazophenolen bzw. Diazonaphtholen durch das ortho- oder paraständige Sauerstoffatom begünstigt. Dadurch wird eine starke langwellige Verschiebung bewirkt. So zeigen das 1-Diazonaphthol-(2) und das 1-Diazo-4-nitro-naphthol-(2) eine Bande bei 2016/cm<sup>38)</sup>.

Die der NN-Valenzschwingung zuzuordnende Bande erscheint im IR-Spektrum von 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon bei 2220/cm. Demgegenüber liegt die entsprechende Bande des Diazoniumsalzes (53b) bei 2270/cm. Es tritt also eine Verschiebung der Diazobande um 50/cm auf. Daraus kann geschlossen werden, daß in 54b der Anteil der chinoiden Form 55a größer ist als in dem entsprechenden Diazoniumsalz.

38) R.J.W. Le Fèvre, J.B. Sousa u. R.L. Werner, J.chem.Soc. (London) 1954, 4686



### IR-Spektrum des

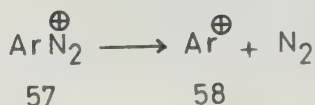
2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon (in KBr)

Der Übergang von der Diazoniumverbindung (53b) zur Diazoverbindung (54b) ist mit einer Farbänderung verbunden. Aus dem gelben Diazoniumsalz entstehen die violetten Nadeln der Diazoverbindung. Man könnte zunächst geneigt sein, aus dieser deutlichen Farbänderung auf den vorwiegend chinoiden Charakter der erhaltenen Diazoverbindung zu schließen. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß die Lichtabsorption die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand wiedergibt und somit nicht über den Grundzustand alleine etwas aussagt.

Wie E.S.Lewis und E.B.Miller<sup>39)</sup> annehmen, läuft bei der Zersetzung verdünnter Lösungen von alkylsubstituierten Benzoldiazoniumsalzen ein Zweistufenprozeß ab. Im ersten Schritt zerfällt das Diazoniumkation (57)

39) E.S.Lewis u. E.B.Miller, J.Amer.chem.Soc. 75, 429 (1953)

in das Arylkation (58) und Stickstoff. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch Substituenten in verschiedener Weise beeinflusst; sowohl ein induktiver Effekt als auch ein Resonanzeffekt dürften sich hierbei bemerkbar machen. Durch elektronenliefernde Sub-



stituenten, die in Metastellung stehen, wird die Abspaltung des Stickstoffs begünstigt, während elektro-nenziehende Substituenten wie die Nitro- und die Carb-oxylgruppe infolge des induktiven Effektes die Reaktion  $57 \rightarrow 58$  erschweren. Die p-Substituenten können sowohl einen induktiven Effekt als auch einen Resonanzeffekt ausüben, wodurch gemäß der Reihe  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{OCH}_3$  die Zersetzung verlangsamt wird. Diese Ergebnisse wer-den sowohl durch die Untersuchungen von M.L.Crossley und Mitarbeitern<sup>40)</sup> als auch durch die von E.D.Hughes<sup>41)</sup> bestätigt. Letzterer fand, daß Diazobenzole mit Hydroxy-, Alkoxy-, Alkyl- oder Arylresten in Parastellung sta-biler sind als die Grundsubstanz. Im Falle der Diazo-phenole wird die Stabilisierung besonders deutlich.

In der Substanz 54b wird die Diazogruppe wahr-scheinlich sowohl durch die metaständige Nitrogruppe als auch durch die paraständige Methylengruppe stabi-

40) M.L.Crossley, R.H.Kienle u. C.H.Benbrook,  
J.Amer.chem.Soc. 62, 1400 (1940)

41) E.D.Hughes, zitiert von J.F.Bunnett u. R.E.Zahler,  
Chem.Reviews 49, 273 (1951)

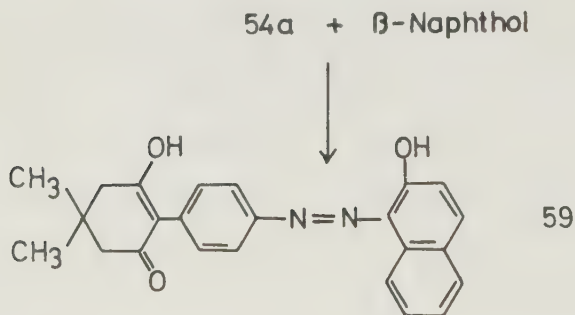
lisiert. Die Verbindung 54b erwies sich als ziemlich empfindlich gegenüber Lichteinwirkung. Schon unter dem Einfluß von Tageslicht geht die violette Färbung in eine gelbe über. Auch im KBr-Preßling trat eine Entfärbung der violetten Tablette bei der Aufnahme des IR-Spektrums auf.

Weitere Umsetzungen mit 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon wurden nicht ausgeführt. Die Lichteinwirkung führte zu einem Gemisch von Produkten, aus dem sich Verbindungen einheitlicher Zusammensetzung auf einfache Weise nicht gewinnen ließen.

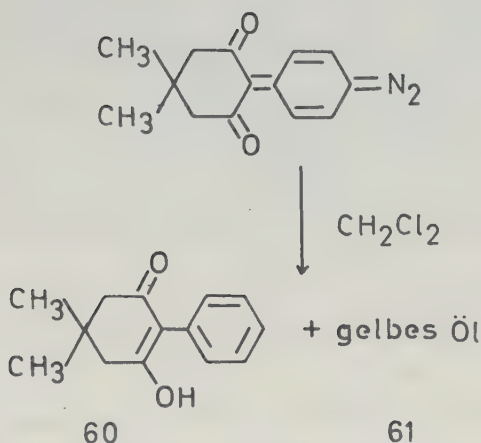
Zur Darstellung des unsubstituierten Diazophenyl-dimedons (54a) wurde analog der Synthese des Nitroderivates (54b) verfahren. Bei Zugabe von Bikarbonat zur Diazoniumsalzlösung trat eine intensive Rotfärbung auf. Die Diazoverbindung fiel jedoch nicht aus, da sie zu gut wasserlöslich war. Durch Ausschütteln mit Methylenchlorid konnte 54a aus der wäßrigen Phase extrahiert werden. Es zeigt in dem organischen Lösungsmittel eine stark violette Farbe. Diese Färbung verschwindet sehr schnell, wenn die Lösung dem Einfluß von Tageslicht ausgesetzt wird. Versuche, das 2-(4-Diazophenyl)-dimedon aus der Ausschüttelung zu isolieren, mißlingen, obwohl bei niedrigen Temperaturen ( $-20^{\circ}$ ) und unter Ausschluß von Lichteinwirkung eingeengt wurde. Auch der Zusatz von unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan und Pentan bewirkte keine Fällung der Diazoverbindung.

Es ließ sich allerdings durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die frisch bereitete Methylenchloridausschüttelung das Diazoniumsalz (53a) wieder zurückgewinnen. Damit ist der Beweis erbracht, daß tatsächlich die Diazoverbindung vorliegt. Dieses Verhalten entspricht dem der Diazooxide, die auch durch Mineralsäuren wieder in Diazoniumsalze verwandelt werden.

Schüttelt man die Lösung von 2-(4-Diazophenyl)-dimedon (54a) mit einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphthol, so kuppelt die chinoide Diazoverbindung damit zu einem roten Farbstoff (59).



54a wurde in Methylenchlorid so lange dem Einfluß von diffusem Tageslicht ausgesetzt, bis die violette Färbung in eine gelbe übergegangen war. Aus dem Eindampfrückstand konnten zwei Produkte isoliert werden. Zu etwa gleichen Teilen entstanden hellgelbe Plättchen und ein gelbes Öl.

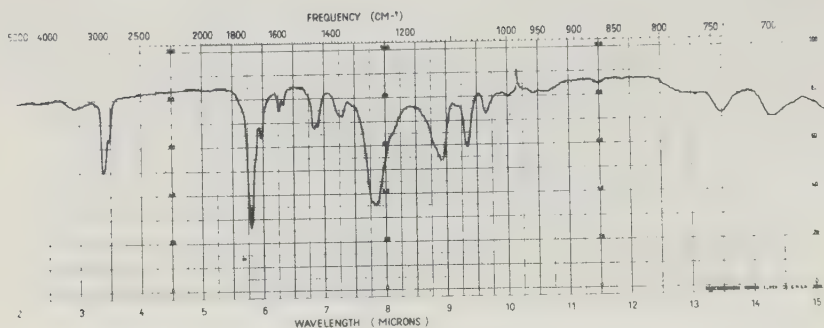


Die Kristalle wurden als 2-Phenyldimedon (60) identifiziert, eine Substanz, die bereits von verschiedenen Autoren<sup>18,42)</sup> beschrieben worden ist.

Das gelbe Öl konnte im Hochvakuum destilliert, aber nicht vollständig rein erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt eine für die Carbonylgruppe charakteristische Bande bei 1725/cm. Um ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes  $\beta$ -Hydroxyketon, wie es im Dimedon vorliegt, kann es sich nicht handeln, da derartige Gruppierungen bei 1640 - 1540/cm im IR-Spektrum absorbieren.

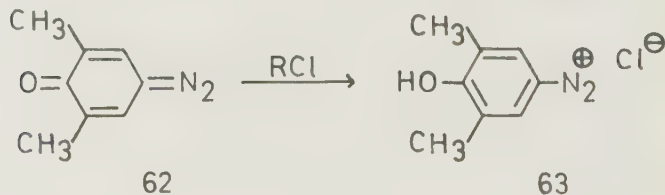
Mit Ketonreagentien wie 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid konnten bisher keine einheitlichen kristallinen Produkte erhalten werden. Die Konstitution des Öles ist daher noch ungewiß.

42) O. Neilands, G. Vanags u. E. Gudriniece, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 28, 1201 (1958), ref.: C.A. 52, 19988 (1958)



IR-Spektrum des gelben Öles (61)  
(Film)

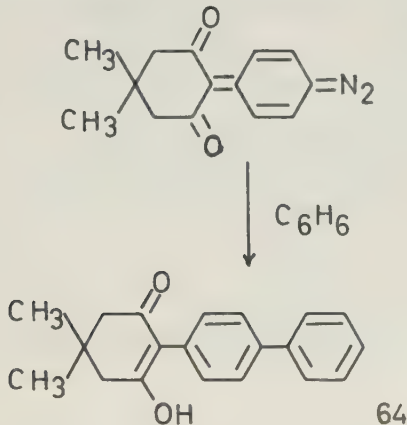
T.Kunitake und C.C.Price<sup>43)</sup> belichteten bzw. erwärmten 3,5-Dimethylbenzoldiazooxid-1,4 (62) in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Methylenchlorid und s-Dichloräthan. Danach isolierten sie das entsprechende Diazoniumsalz (63). Beim Erwärmen in Chlorbenzol bildete das Diazooxid ein Gemisch von Hydroxybiphenyl und das Diazoniumsalz (63). Diese Ergebnisse lassen die Verfasser vermuten, daß eine Zwischenstufe mit freiem Radikalcharakter gebildet wird. Auch andere



43) T.Kunitake u. C.C.Price, J.Amer.chem.Soc. 85, 761 (1963)

Autoren<sup>44)</sup> nehmen an, daß bei der photokatalysierten Zersetzung von Chinondiaziden Biradikale entstehen. Werden die entstehenden Radikale durch aromatische Kohlenwasserstoffe abgefangen, so erhält man die entsprechenden kernarylierten Produkte. Bei der Verwendung von Alkohol bilden sich Monoäther aromatischer Dihydroxyverbindungen. Werden die Radikale nicht abgefangen, so können höhermolekulare Körper entstehen.

Zersetzt sich 2-(4-Diazophenyl)-dimedon (54a) unter Lichteinfluß in Benzol, so entsteht in 40%iger Ausbeute 2-(p-Diphenyl)-dimedon (64). Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Resultaten der oben genannten Autoren.

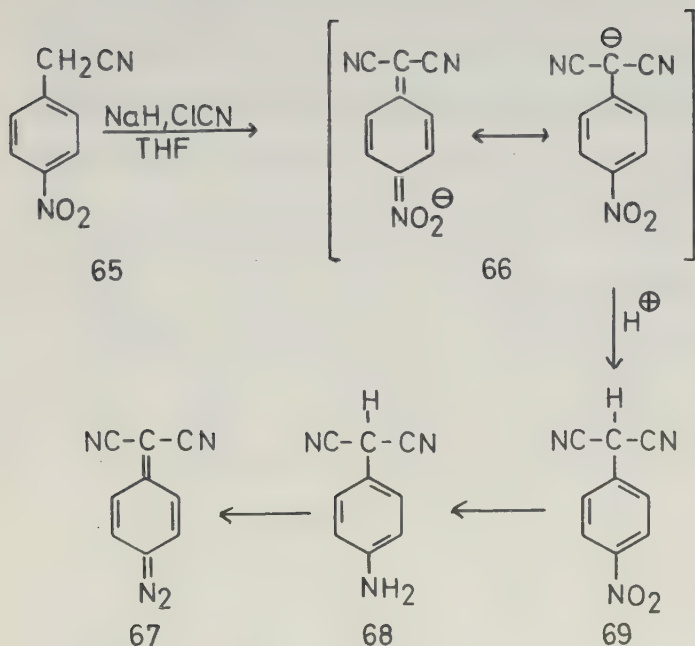


- 
- 44) a. M.J.S.Dewar u. A.N.James, J.chem.Soc.(London), 1958, 917  
b. O.Süs, K.Möller u. H.Heiss, Liebigs Ann.Chem. 598, 123 (1956)  
c. J.K.Stille, P.Cassidy u. L.Plummer, J.Amer. chem.Soc. 85, 1318 (1963)

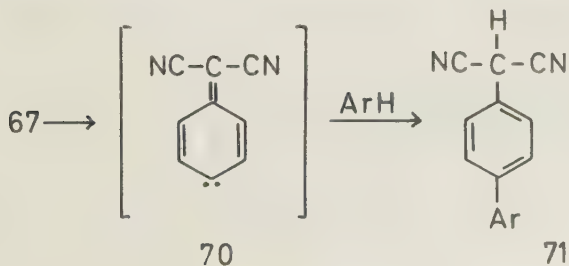
Kürzlich erschien eine Veröffentlichung von H.D.Hartzler<sup>45)</sup>, in der er die Synthese von 3-Diazo-6-dicyanomethylen-1.4-cyclohexadien (67) beschreibt. Durch Umsetzung von p-Nitrophenylacetonitril (65) mit Natriumhydrid und Chlorcyan gelangte er zum p-Nitrophenylmalonitril (69). Die Reduktion dieser Nitroverbindung erwies sich als schwierig; durch Anwendung eines Raney-Nickel-Katalysators gelang es ihm, das Amin (68) zu erhalten. Die Diazotierung von 68 ergab direkt das Rohprodukt der gesuchten Diazoverbindung (67). Es war H.D.Hartzler nicht möglich, letzteres umzukristallisieren. Durch wiederholtes Lösen in Tetrahydrofuran und Wiedereindampfen der Lösung wurde das Rohprodukt gereinigt. In Form rotbrauner Kristalle isolierte er "the nearly completely purified compound". Diese Diazoverbindung zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, wobei sich nach sechzehnständigem Stehen ein Stickstoffverlust von 1 % ergibt.

---

45) H.D.Hartzler, J.Amer.chem.Soc. 86, 2174 (1964)



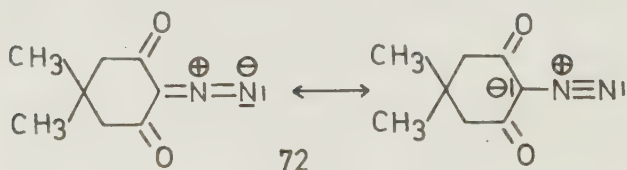
Durch Belichtung einer Suspension von 67 in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Mesitylen bilden sich in geringer Ausbeute 4-Arylphenylmalonitrile (71) neben größeren Mengen an nichtkristallinen, schwerlöslichen Substanzen.



Somit zeigen die von H.D.Hartzler und mir dargestellten Diazoverbindungen ein ähnliches chemisches Verhalten. In Bezug auf die Beständigkeit nimmt das 3-Diazo-6-dicyanomethylen-1.4-cyclohexadien (67) eine Mittelstellung zwischen den von mir synthetisierten Dimedonderivaten (54a und 54b) ein.

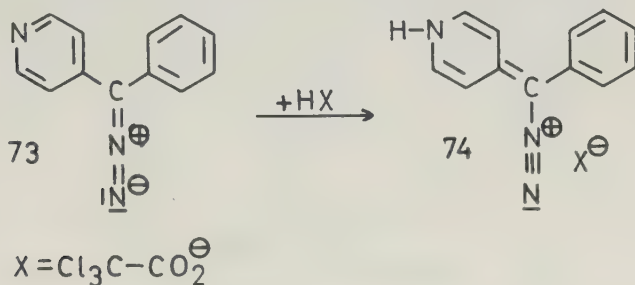
Durch die Einführung elektronenliefernder Substituenten in Ortho- oder Parastellung ähneln Diazoniumsalze mehr und mehr den aliphatischen Diazoverbindungen. Umgekehrt lassen sich aliphatische Diazoverbindungen durch elektronenziehende Substituenten in ihrem Charakter den Diazoniumsalzen annähern.

Das Diazodimedon (72) nimmt hierbei eine Mittelstellung zwischen den aromatischen Diazoniumsalzen und den Diazoverbindungen ein; dies geht schon aus seinem chemischen Verhalten hervor, denn es kuppelt mit reaktionsfähigen Phenolen<sup>46)</sup>.



46) Th. Severin, Angew. Chem. 70, 745 (1958)

H.Reimlinger<sup>47)</sup> veröffentlichte als erster die Synthese eines stabilen, nicht aromatischen Diazoniumsalzes. Er erhielt durch Oxidation des Hydrazons von 4-Benzoylpyridin mit Silberoxid in Pentan die Diazoverbindung (73). Durch Zugabe von Trichloressigsäure zu dieser Verbindung entstand das Diazoniumsalz (74).



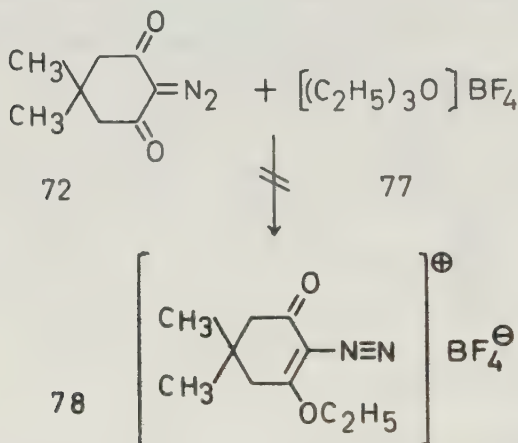
K.Bott<sup>48)</sup> gelang es ebenfalls, stabile aliphatische Diazoniumsalze darzustellen. So bildete sich z. B. 2,2-Diäthoxyäthylendiazonium-hexachloroantimonat (76) bei der Einwirkung von Triäthylxoniumhexachloroantimonat auf Diazoessigester (75).



47) H.Reimlinger, Angew.Chem. 75, 788 (1963)

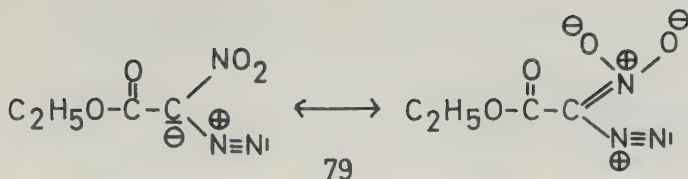
48) K.Bott, Angew.Chem. 76, 992 (1964)

Unabhängig von diesen Arbeiten versuchte ich, Diazodimedon (72) mit Triäthylloxonium-fluoroborat (77) umzusetzen. Es gelang mir nicht, ein definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten.



Erst kürzlich stellten U.Schöllkopf und Mitarbeiter<sup>49)</sup> das erste Diazoalkan mit einer Nitrogruppe am Diazokohlenstoff dar. Sie erhielten den Nitrodiazoessigester (79), indem sie Diazoessigester in Tetrachlorkohlenstoff mit Distickstoff-pentoxid nitrierten. Das Verhalten der Verbindung dürfte infolge der elektronenziehenden Nitrogruppe weitgehend dem eines Diazoniumsalzes ähneln.

49) U.Schöllkopf u. H.Schäfer, Angew.Chem. 77, 379 (1965)



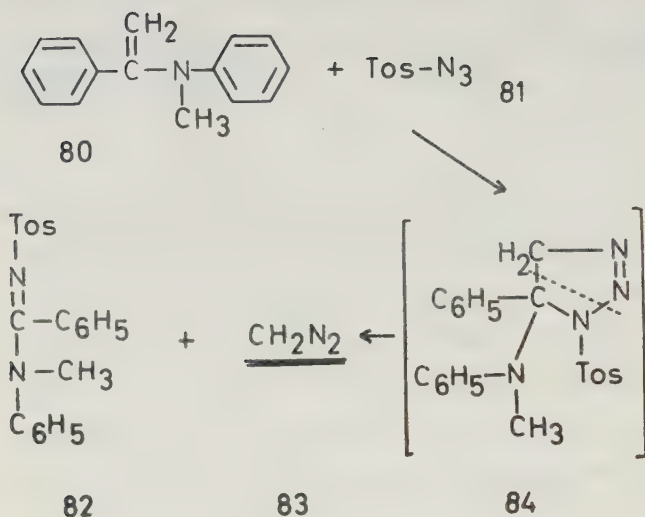
Als eine Möglichkeit zur Darstellung von Nitro-diazoverbindungen erschien mir die Umsetzung von 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen<sup>50)</sup> mit Aziden.

Aus der Veröffentlichung von R.Fusco und Mitarbeitern<sup>51)</sup> war bekannt, daß bei der Reaktion von Arylsulfonylaziden mit Enaminen Diazoverbindungen entstehen können. So reagierte z. B.  $\alpha$ -(N-Methylanilino)-styrol (80) mit Tosylazid (81) lebhaft unter Entwicklung von Diazomethan (83) zu N-Methyl-N-phenyl-N'-tosyl-benzamidin (82). Das Azid lagert sich bei dieser Reaktion in erster Stufe mit den Enaminen zu einem Triazolin zusammen. Dabei wird, wie R.Huisgen und Mitarbeiter<sup>52)</sup> feststellten, stets der äußere Azid-Stickstoff am  $\beta$ -Kohlenstoff des  $\alpha$ -Amino- bzw.  $\alpha$ -Alkoxy-alkens verankert. Dieses Prinzip bestimmt die Additionsrichtung auch dann, wenn

50) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön u. G.Stopp, Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961)

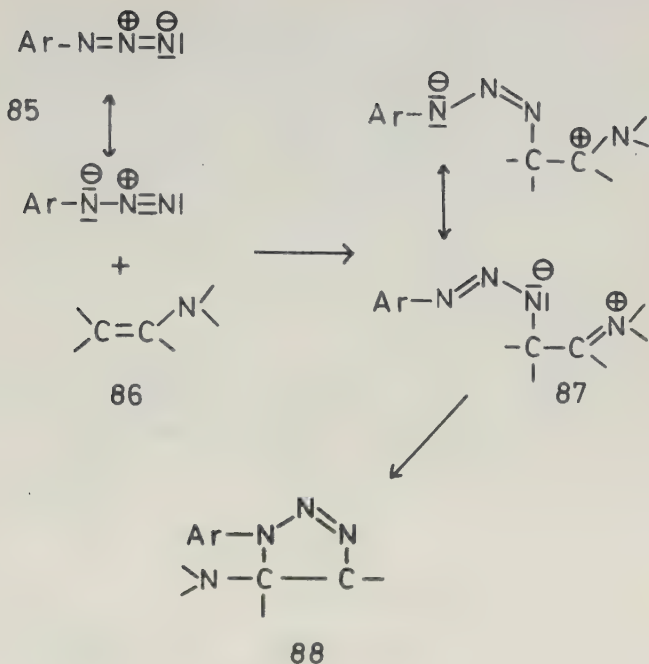
51) R.Fusco, G.Bianchetti, D.Pocar u. R.Ugo, Chem.Ber. 96, 802 (1963)

52) R.Huisgen u. G.Szeimies, Chem.Ber. 98, 1153 (1965)



eine massive sterische Behinderung zu überwinden ist. Der äußere Stickstoff ist das elektrophile Zentrum des Azids. Da es sich bei dem erwähnten  $\beta$ -Kohlenstoff der Enamine und Enoläther um deren nucleophiles Zentrum handelt, würde ein Zweistufen-Mechanismus der Cycloaddition mit 87 als mesomeriestabilisierter Zwischenstufe der beobachteten Orientierung Rechnung tragen.

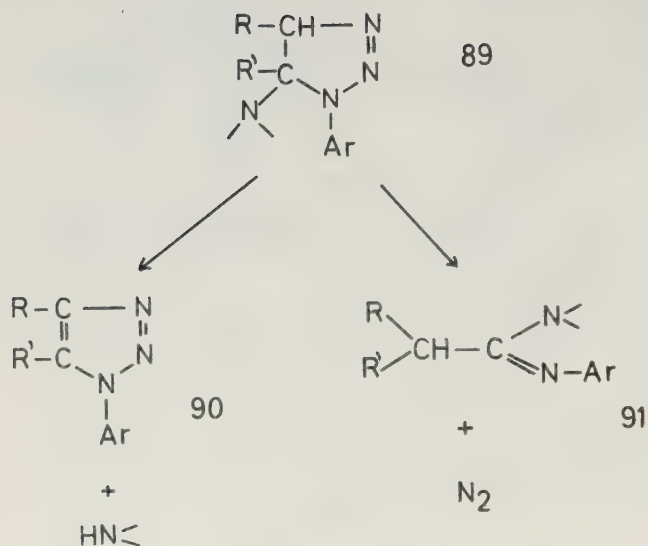
Wie bereits erwähnt, bildet sich zuerst ein Triazolin-Additionsprodukt, das nun verschieden weiterreagieren kann. Unter Abspaltung eines Mols Amin kann sich ein Triazol (90) bilden oder aber unter Substituentenwanderung ein Amidin (91) entstehen. Einen wei-



teren Reaktionsverlauf zeigt das oben angeführte Beispiel, das die Bildung einer Diazoverbindung durch die Spaltung eines Triazolin-Additionsproduktes beschreibt.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß sich bei der Umsetzung von 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen mit Arylaziden entweder Triazole oder Amidine zusammen mit dem bisher unbekannten Nitrodiazomethan bildeten.

Die Umsetzung des Nitroenamins (92) mit Arylaziden in siedendem Tetrahydrofuran oder Benzol führte trotz längeren Erhitzens zu keinem Erfolg. Deswegen



erwärmte ich nun das Enamin und das Arylazid ohne Lösungsmittel auf 120 - 130°. Beim Zusammenschmelzen von 92 mit p-Bromphenylazid entstand eine dunkelgefärbte Schmelze, die unter heftiger Gasentwicklung nach fünfundvierzigminütigem Erhitzen durchkristallisierte. Es hatte sich in guter Ausbeute 4-Nitro-1-(4-bromphenyl)-1.2.3-triazol gebildet. Analog verliefen Umsetzungen mit p-Methoxy- und p-Nitrophenyl- sowie mit m-Nitrophenylazid (Tabelle 1). Die Versuche zeigen, daß die p-Methoxy-Verbindung im Vergleich zu den Nitroarylaziden sehr viel weniger reaktionsfähig ist.

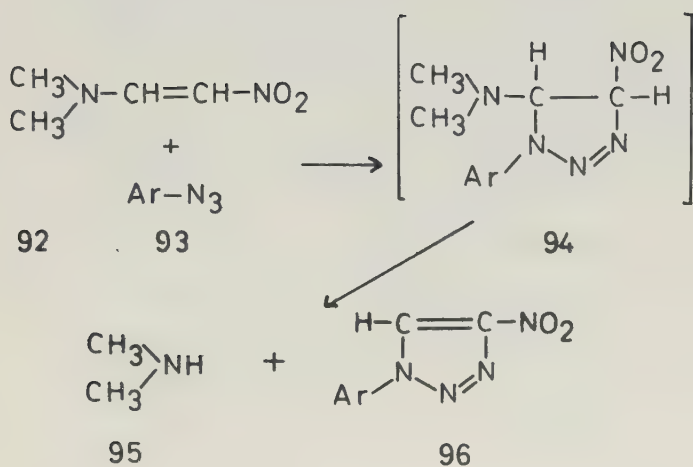
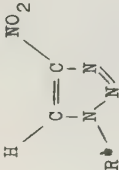
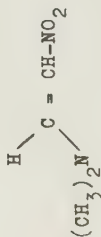
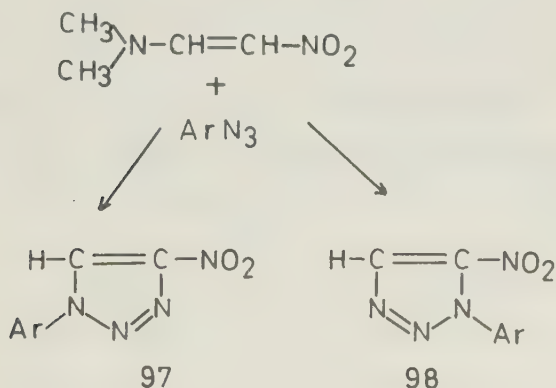


Tabelle 1

|                                                                                     | R - N <sub>3</sub>                                                  |  |            |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|----------|
|                                                                                     |                                                                     | R <sup>1</sup> =                                                                  | %-Ausbeute | Schmp.   |
|  | 4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                                | 4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                                              | 40         | 215°     |
|                                                                                     | 4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                 | 4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                               | 36         | 157°     |
|                                                                                     | 3-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                  | 3-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                                | 92         | 168°     |
|                                                                                     | 4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                  | 4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                                | 95         | 207-208° |
|                                                                                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -                    | H                                                                                 | 25         | 160-162° |
|                                                                                     | 4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> - | H                                                                                 | 30         | 160-162° |
|                                                                                     | 2,4-Dinitrophenyl-                                                  | -                                                                                 | -          | -        |
|                                                                                     | 2,4,6-Trinitrophenyl-                                               | -                                                                                 | -          | -        |
|                                                                                     | Benzoyl-                                                            | -                                                                                 | -          | -        |

Bisher waren 4-Nitro-1-aryl-1.2.3-triazole unbekannt. Nitrierungen von 1-arylsubstituierten 1.2.3-Triazolen führten zur Substitution des Benzolkerns<sup>53)</sup>. Anders verlief die Nitrierung von 2-Phenyl-1.2.3-triazol; es entstand, wie B.M.Lynch und Tze-Lock Chan<sup>54)</sup> feststellten, 4-Nitro-2-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol.

Bei der Cycloaddition des Nitroenamins mit dem Arylazid gibt es zwei Möglichkeiten (97 und 98) der Additionsorientierung. Somit sind verschiedene Stellungen der Substituenten zueinander formulierbar. Ein Beweis, daß den erhaltenen Verbindungen die Struktur 97 zukommt, wurde nicht erbracht. Eine derartige Additionsrichtung ist jedoch auf Grund der bereits diskutierten Untersuchungen von R.Huisgen<sup>52)</sup> und des italienischen Arbeitskreises<sup>51)</sup> anzunehmen.

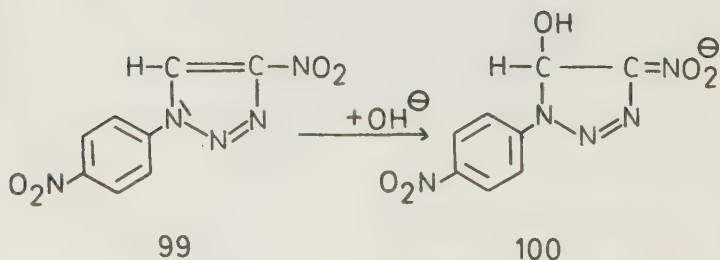


53) R.C.Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol.7, S. 412, J.Wiley & Sons, Inc. New York - London (1961)

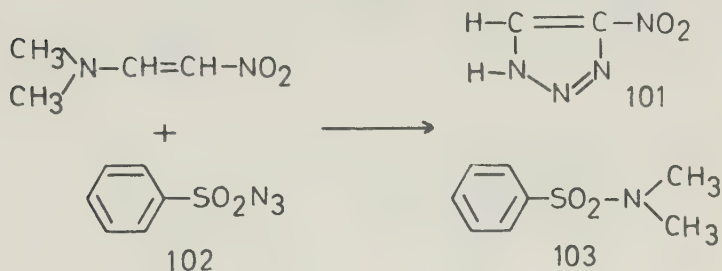
54) B.M.Lynch u. Tze-Lock Chan, Canad.J.Chem. 41, 274 (1963)

4-Nitro-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol (99)

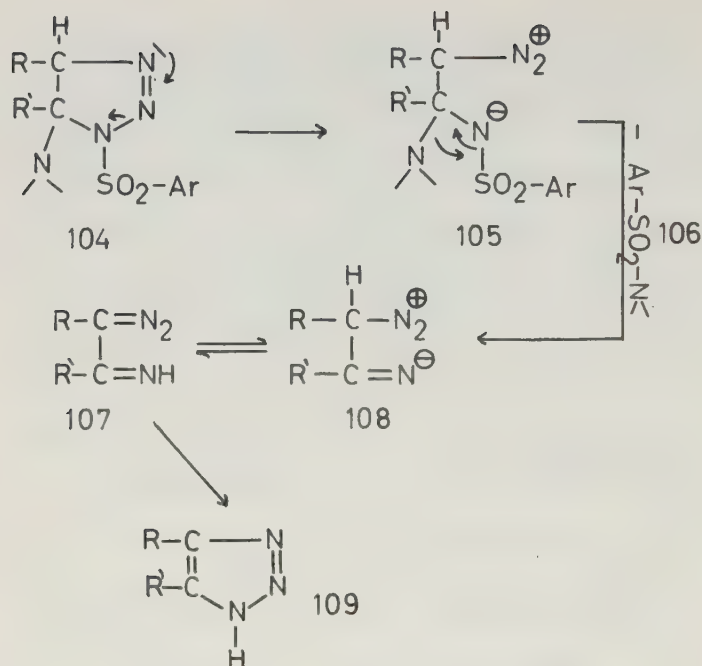
löst sich bei Erwärmen in Natronlauge. Die erhaltene Lösung ist rot gefärbt. Dieses Verhalten ist erstaunlich, da infolge der Arylierung des Triazolringes in 1-Stellung kein acides Wasserstoffatom mehr vorhanden ist. Nach dem Ansäuern erhält man Ausgangsmaterial zurück. Zur Erklärung wird angenommen, daß sich ein Hydroxylion in 5-Stellung an den Triazolring anlagert, wodurch das Anion (100) gebildet wird. p-Methoxyphenyl-triazol zeigt dieses Verhalten nicht. Wahrscheinlich wird das Elektronenpaar des arylierten ringständigen Stickstoffatoms durch die p-Nitrophenylgruppe stärker als durch die p-Methoxyphenylgruppe beansprucht, so daß auch die durch die Nitrogruppe bedingte Elektrophilie des Triazolringes in der erstgenannten Verbindung stärker zum Zuge kommt.



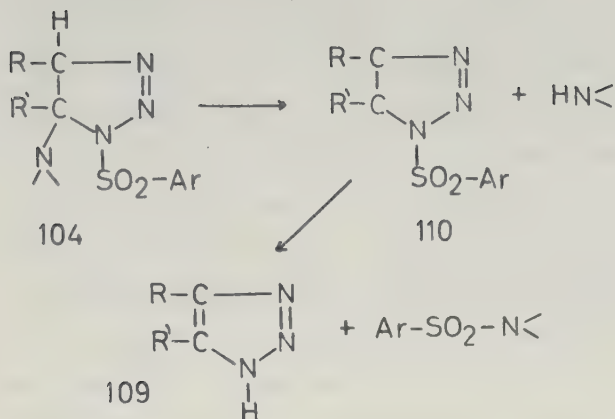
Bei wesentlich niedrigerer Temperatur reagierten Arylsulfonylazide, die sich bereits in siedendem Chloroform mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen umsetzen, wobei 4-Nitro-1.2.3-triazol (101) entstand. Diese farblose, sublimierbare Substanz löst sich infolge der Acidität des in 1-Stellung stehenden Wasserstoffatoms in Lauge. Die Bildung dieser Verbindung ließe sich



nach zwei von R. Fusco und Mitarbeitern<sup>51)</sup> bei der Umsetzung anderer Enamine diskutierten Reaktionsmechanismen folgendermaßen formulieren: man kann annehmen, daß sich primär, wie auch bei den Umsetzungen der Arylazide mit Enaminen, ein Triazolin-Additionsprodukt (104) bildet; dieses öffnet auf Grund des starken Elektronenzuges der Arylsulfonylgruppe den Triazolinring zum Zwitterion (105). Unter Abspaltung von substituiertem Sulfonylamid (106) entsteht aus dem Diazoniumbetain (108) das Zwischenprodukt (107), das zum Triazol (109) cyclisiert.



Die andere Möglichkeit besteht darin, daß das Triazolin-Additionsprodukt (104) ein Mol Amin abspaltet und das gebildete N-Arylsulfonyl-triazol (110) einer Aminolyse durch das in der ersten Phase abgespaltene Amin unterliegt. Von diesem Reaktionsweg nehmen R.Fusco und Mitarbeiter<sup>51)</sup> an, daß er wenig wahrscheinlich ist.



In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß durch Diazogruppenübertragungen mit Sulfonylaziden Diazoverbindungen dargestellt wurden<sup>55 - 58)</sup>. In reaktive Methylen-Verbindungen konnte die Diazogruppe auch durch Azidiniumsalze eingeführt werden<sup>59)</sup>.

In Erwartung, daß die Einführung weiterer elektronenziehender Gruppen die Spaltung des Triazolinringes in dem gewünschten Sinne, d. h. der Bildung von Nitrodiazomethan, bewirken sollte, wurden 2.4-Dinitrophenylazid und 2.4.6-Trinitro-phenylazid mit 92 umgesetzt. Es gelang nicht, die gewünschte Kondensation

55) W. von E. Doering u. C. H. de Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953); Chem. Engng. News 31, 1295 (1953)

56) F. Klages, K. Bott u. P. Hengenbergh, Angew. Chem. 74, 725 (1962)

57) P. L. Pauson u. B. J. William, J. chem. Soc. (London) 1961, 4153

58) M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 676, 101 (1964)

59) H. Balli u. V. Müller, Angew. Chem. 76, 573 (1964)

zu erreichen, da die Substanzen unter Flammenerscheinungen miteinander reagierten, als sie zusammen auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Bei niedrigerer Temperatur trat keine Reaktion ein, oder es entstanden Schmieren, aus denen keine kristallinen Substanzen gewonnen werden konnten. Deswegen wurde nun ein anderer Weg eingeschlagen.

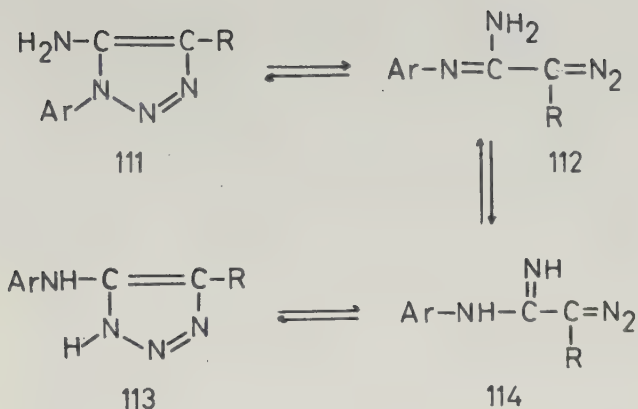
Die Ringöffnung zur Diazoverbindung ist nicht nur bei Triazolinen zu erwarten, sondern sie tritt auch möglicherweise bei Triazolen ein. Aus der Arbeit von O.Dimroth<sup>60)</sup> war bekannt, daß sich substituierte 5-Amino-1.2.3-triazole umlagern können. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde von verschiedenen Autoren<sup>61)</sup> untersucht. B.R.Brown und Mitarbeiter<sup>61b)</sup> hatten bei ihrer Arbeit über die Tautomerie von 5-Amino-1-aryl-1.2.3-triazolen festgestellt, daß elektronenziehende Substituenten, die in Parastellung der 1-Phenylgruppe stehen, die Bildung des offenkettigen Isomeren erleichtern (114).

---

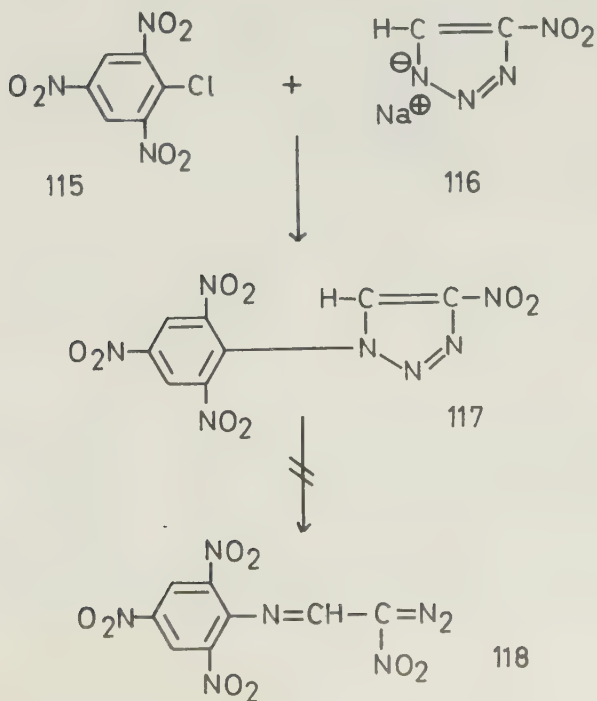
60) O.Dimroth, Liebigs Ann.Chem. 364, 183, 212 (1909)

61) a. R.A.Henry, W.G.Finnegan u. E.Lieber,  
J.Amer.chem.Soc. 76, 88 (1954)

b. B.R.Brown, D.L.L.Hammick u. S.G.Heritage,  
J.chem.Soc. (London) 1953, 3820

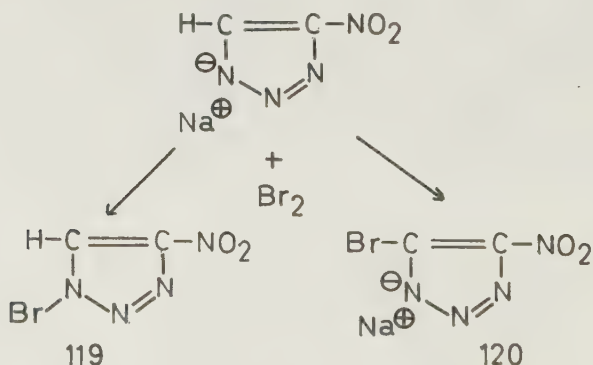


4-Nitro-1,2,3-triazol reagiert als starke Säure mit Natriumalkoholat zum entsprechenden Salz (116). Letzteres setzt sich mit Pikrylchlorid (115) zum



4-Nitro-1-(2.4.6-trinitro-phenyl)-1.2.3-triazol (117) um. Diese Verbindung dürfte in der cyclischen Form (117) vorliegen, da sie nicht mit Phloroglucin kuppelt, was von dem offenkettigen Diazoisomeren (118) zu erwarten wäre.

Es wurde versucht, das 4-Nitro-1.2.3-triazol zu substituieren. Ich ließ auf das Natrium- bzw. das Silbersalz des Nitrotriazols Brom einwirken. Es war zu erwarten, daß sich ein N-Brom-nitro-triazol (119) bildete oder daß in 5-Stellung unter Verdrängung des Wasserstoffatoms ein Bromatom eintrat. In beiden Fällen isolierte ich jedoch unverändertes Nitrotriazol. Durch die Einwirkung der Nitrogruppe wurde möglicherweise die Substitution erschwert.



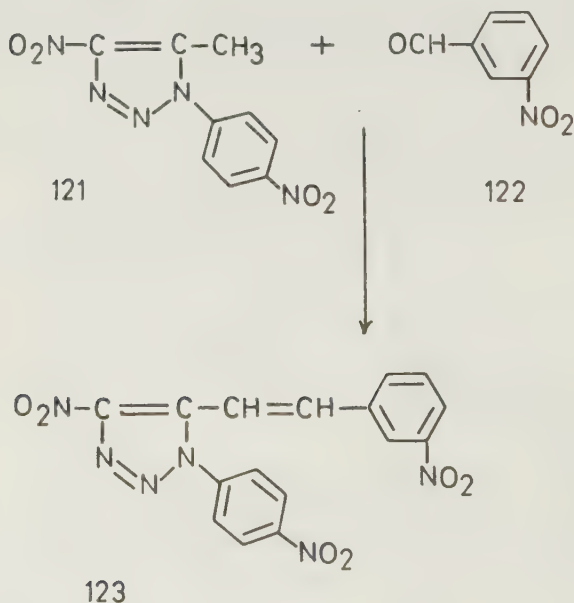
In 2-Stellung durch eine Methyl- bzw. eine Phenylgruppe substituierte Homologe des 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylens konnten durch Reaktion von Nitromethan mit O-Alkylkomplexen von den entsprechenden Säureamiden synthetisiert werden; die Dimethylsulfatkomplexe von



N.N-Dimethylacetamid und N.N-Dimethylbenzamid wurden nach der Vorschrift von H.Bredereck und Mitarbeiter<sup>22)</sup> dargestellt.

Auch mit den so gewonnenen Derivaten des Nitroenamins gelangen Kondensationen mit Aziden zu Triazolen. Das 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1) reagierte mit 4-Brom-, 4-Nitro-phenylazid und Benzolsulfonsäureazid. Mit 4-Methoxyphenylazid konnte keine Umsetzung erreicht werden (Tabelle 2).

Im 4-Nitro-5-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol (121) ist nach dem Vinylogieprinzip die Methylgruppe stark aktiviert. Tatsächlich ließ sich auch 121 mit

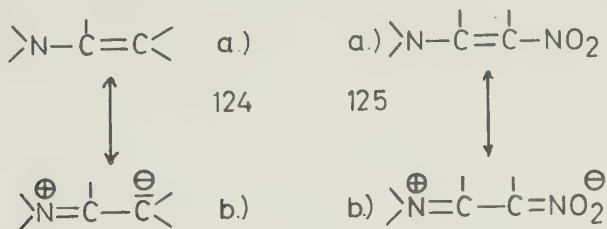


m-Nitrobenzaldehyd (122) in Gegenwart von Piperidin zum Styrolderivat (123) kondensieren.

1-Nitro-2-dimethylamino-2-phenyl-äthylen setzt sich dagegen nur noch mit 4-Nitrophenylazid um.

Betrachtet man die Reihe der verwendeten homologen Nitroenamine, so fällt auf, daß alle erst bei 120 - 130° mit den Arylaziden in Reaktion treten. Fehlt im Enamin die Nitrogruppe, so reagiert es bereits bei viel niedrigerer Temperatur zum Triazolin. R.Huisgen und Mitarbeiter<sup>62)</sup> setzten  $\alpha$ -Morpholino-styrol und 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1) bereits bei 20° mit p-Nitrophenylazid um.

Enamine vereinigen sich mit Aziden deswegen besonders leicht, weil, wie die mesomere Form (124b) zeigt, das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom stark nucleophil ist. Bei den entsprechenden Nitroenaminen (125b) wird das Elektronenpaar durch die Nitrogruppe beansprucht, so daß eine Cycloaddition erschwert ist. Innerhalb der homologen Reihe ist außerdem noch ein sterischer Effekt anzunehmen, so daß das  $\beta$ -Phenylderivat nur noch mit p-Nitrophenylazid reagiert.



Es gelang bisher nicht, das zur Zeit noch unbe-

62) R.Huisgen, L.Möbius u. G.Szeimies, Chem.Ber. 98, 1138 (1965)

kannte 4-Amino-1.2.3-triazol durch Reduktion der Nitrogruppe in 101 darzustellen. Bei Anwendung von Zinn-II-chlorid und konzentrierter Salzsäure trat eine Spaltung des Triazolringes unter starker Gasentwicklung ein. Die Reduktion mit Natriumdithionit verlief ebenfalls erfolglos.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß es möglich ist, chinoide Diazoverbindungen mit einer paraständigen, substituierten Methylengruppe darzustellen. Hierzu war es notwendig, Methoden auszuarbeiten, die es ermöglichten, die Nitroarylgruppe in Dimedon einzuführen. Durch Reduktion und Diazotierung des Nitrophenyldimedons konnte ein stabiles Diazoniumsalz dargestellt werden, aus dem sich jedoch durch Abspaltung eines Protons nur eine unbeständige Diazoverbindung gewinnen ließ. In 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon wurde ein stabiler Vertreter dieses Verbindungstyps aufgefunden. Nitrodiazoverbindungen konnten nicht synthetisiert werden, da die Reaktion von Nitroenaminen mit Aryl- und Arylsulfonylaziden nicht in der gewünschten Richtung verlief. Die Umsetzung führte jedoch zu den bisher unbekannten 1-Aryl-4-nitro-1.2.3-triazolen und zu dem Grundkörper dieser Reihe, dem unsubstituierten 4-Nitro-1.2.3-triazol.

P r a k t i s c h e r   T e i l



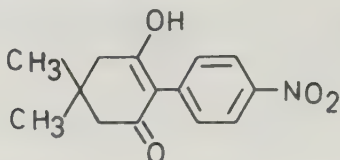
Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                        | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1) 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon                                                                                           | 70    |
| 2) 1-Methoxy-3-oxo-2-(p-nitrophenyl)-<br>5.5-dimethyl-cyclohexen-(1)                                                   | 71    |
| 3) 1.3-Dimethyl-5-(p-nitrophenyl)-<br>barbitursäure                                                                    | 71    |
| 4) Versuch zur Umsetzung von p-Fluornitro-<br>benzol mit Barbitursäure                                                 | 72    |
| 5) Versuch zur Umsetzung von p-Fluornitro-<br>benzol mit Fluoren                                                       | 73    |
| 6) Versuch zur Umsetzung von p-Fluornitro-<br>benzol mit 1.3-Indandion                                                 | 73    |
| 7) 2-(5-Nitropyridyl)-dimedon                                                                                          | 73    |
| 8) 2-(2.4-Dinitrophenyl)-dimedon                                                                                       | 74    |
| 9) Umsetzung von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol mit<br>a. Nitromethan<br>b. Nitroäthan<br>c. 2-Nitropropan                  | 75-76 |
| 10) Versuch zur Darstellung von O-2.4-Dinitro-<br>phenyl-aci-nitro-methan und O-2.4-Dinitro-<br>phenyl-aci-nitro-äthan | 76-77 |
| 11) 2-(p-Aminophenyl)-dimedon                                                                                          | 77-78 |
| 12) 2-(2-Nitro-4-aminophenyl)-dimedon                                                                                  | 79    |
| 13) 2-(o-Nitrophenyl)-dimedon aus 2-(2-Nitro-<br>4-aminophenyl)-dimedon                                                | 79    |
| 14) 4-[2-Hydroxy-6-oxo-4.4-dimethyl-cyclohexen-<br>(1)-yl-(1)]-benzoldiazoniumchlorid                                  | 80    |

|      |                                                                                                                                  |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 15)  | 3-Nitro-4-[2-hydroxy-6-oxo-4.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-benzoldiazonium-chlorid                                           | 81 |
| 16)  | 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon                                                                                                | 81 |
| 17)  | 4-(2-Hydroxy-6-oxo-4.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1))-benzoldiazoniumchlorid aus 2-(4-Diazophenyl)-dimedon und Chlorwasserstoff | 82 |
| 18)  | Zersetzung von 2-(4-Diazophenyl)-dimedon durch Licht in Methylenchlorid zu 2-Phenyldimedon                                       | 82 |
| 19)  | 2-(p-Diphenyl)-dimedon aus 2-(4-Diazophenyl)-dimedon und Benzol durch Einwirkung von Licht                                       | 83 |
| 20)  | 1-[2-Hydroxy-6-oxo-4.4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-benzol-<4 azo 1>-naphthol-(2)                                             | 84 |
| 21)  | 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1)                                                                                               | 85 |
| 22)  | 1-Nitro-2-dimethylamino-2-phenyl-äthylen                                                                                         | 85 |
| 23)  | Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4-Nitro-1-aryl-1.2.3-triazolen und deren 5-Methyl- bzw. 5-Phenylderivaten              | 86 |
| 23a) | 4-Nitro-1-(4-methoxyphenyl)-1.2.3-triazol                                                                                        | 86 |
| 23b) | 4-Nitro-1-(4-bromphenyl)-1.2.3-triazol                                                                                           | 87 |
| 23c) | 4-Nitro-1-(3-nitrophenyl)-1.2.3-triazol                                                                                          | 87 |
| 23d) | 4-Nitro-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol                                                                                          | 87 |
| 23e) | 4-Nitro-5-methyl-1-(4-bromphenyl)-1.2.3-triazol                                                                                  | 88 |

|                                                                     | Seite |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| 23f) 4-Nitro-5-methyl-1-(4-nitrophenyl)-<br>1.2.3-triazol           | 88    |
| 23g) 4-Nitro-5-phenyl-1-(4-nitrophenyl)-<br>1.2.3-triazol           | 89    |
| 24) 4-Nitro-1.2.3-triazol                                           | 89    |
| 25) 4-Nitro-5-methyl-1.2.3-triazol                                  | 90    |
| 26) 4-Nitro-1-(2.4.6-trinitrophenyl)-<br>1.2.3-triazol              | 90    |
| 27) 4-Nitro-5-(3-nitro-styryl)-1-(4-nitro-<br>phenyl)-1.2.3-triazol | 91    |

1. 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon



- a. Man löst 0,25 g Natrium in 10 ml Äthanol, versetzt mit 1,4 g Dimedon und dampft danach am Vakuumumlaufverdampfer ein. Zu dem verbleibenden Rückstand fügt man 1,7 g p-Chlornitrobenzol und 25 ml Dimethylformamid. Nach vierstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 160° wird das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit 60 ml Wasser und 50 ml 2n-Natronlauge versetzt und die alkalische Lösung mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird verworfen und die wäßrige mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach einer halben Stunde saugt man den entstandenen Niederschlag ab.

hellgelbe Kristalle aus Äthanol

Schmp.: 232° Ausbeute: 0,6 g (23% d. Th.)

$C_{14}H_{15}NO_4$  (261,3) Ber.: 64,06% C; 5,79% H; 5,36% N  
Gef.: 64,23% C; 5,67% H; 5,18% N

- b. Die Darstellung erfolgt analog der vorhergehenden Vorschrift; anstelle des p-Chlornitrobenzols verwendet man 1,4 g p-Fluornitrobenzol.

Schmp.: 232° Ausbeute: 1,4 g (55% d. Th.)

Gef.: 64,21% C; 5,80% H; 5,12% N

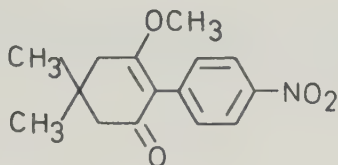
- c. Nach der von F.M.Beringer und Mitarbeitern<sup>18)</sup> für die Darstellung von 2-(o-Nitrophenyl)-dimedon angegebenen Vorschrift setzt man 3,5 g Dimedon mit

10,0 g p-Nitrodiphenyliodoniumbromid<sup>19)</sup> um.

Schmp.: 232° Ausbeute: 0,7 g (27% d. Th.)

Gef.: 64,29% C; 5,81% H; 5,12% N

2. 1-Methoxy-3-oxo-2-(p-nitrophenyl)-5,5-dimethyl-  
cyclohexen-(1)



580 mg 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon werden in 40 ml Äther und 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert und langsam unter Rühren mit einer Lösung von 630 mg Diazomethan in Äther versetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung dampft man die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um.

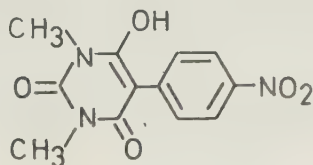
farblose Nadeln

Schmp.: 139-140° Ausbeute: 540 mg (90% d. Th.)

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (275,3) Ber.: 65,44% C; 6,22% H; 5,07% N

Gef.: 65,57% C; 6,36% H; 5,22% N

3. 1,3-Dimethyl-5-(p-nitrophenyl)-barbitursäure



Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift 1a. Es werden verwendet: 0,5 g Natrium, 3,0 g 1,3-Dimethylbarbitursäure, 2,8 g p-Fluornitrobenzol und 50 ml

Dimethylformamid. Nach sechsstündigem Erhitzen auf  $150^{\circ}$  arbeitet man wie oben beschrieben auf.

farblose Nadeln aus Äthanol

Schmp.:  $182^{\circ}$  Ausbeute: 2,7 g (49% d. Th.)

$C_{12}H_{11}N_3O_5$  (277,3) Ber.: 51,99% C; 4,00% H; 15,16% N

Gef.: 52,22% C; 4,04% H; 14,85% N

#### 4. Versuch zur Umsetzung von p-Fluornitrobenzol mit Barbitursäure

Zu einer aus 0,25 g Natrium und 10 ml Äthanol bereiteten Alkoholatlösung fügt man eine Lösung von 1,28 g Barbitursäure in 20 ml Dimethylformamid. Die Mischung wird am Vakuumumlaufverdampfer eingedampft und mit einer Lösung von 1,5 g p-Fluornitrobenzol in 25 ml Dimethylformamid versetzt. Bei sechsstündigem Erhitzen auf  $150^{\circ}$  zeigt sich erst eine Rotfärbung, die ins Olivgrüne und schließlich in eine orange Färbung übergeht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit 60 ml Wasser und 50 ml Lauge und extrahiert das Gemisch mit Methylenchlorid. Nach dem Eindampfen der Methylenchloridphase verbleibt ein gelber Rückstand, der sich aus Äthanol umkristallisieren läßt.

gelbe Nadeln

Schmp.:  $164^{\circ}$

Mischschmp. mit N.N-Dimethyl-p-nitroanilin:  $164^{\circ}$

$C_8H_{10}N_2O_2$  (166,2) Ber.: 57,82% C; 6,07% H; 16,86% N

Gef.: 57,57% C; 6,04% H; 16,79% N

Aus der angesäuerten wäßrigen Phase können nur sehr geringe Mengen nicht identifizierter Substanz isoliert werden.

5. Versuch zur Umsetzung von p-Fluornitrobenzol mit Fluoren

Die Umsetzung erfolgt analog der Vorschrift 1a. Es werden verwendet: 0,25 g Natrium, 1,66 g Fluoren, 1,5 g p-Fluornitrobenzol und 50 ml Dimethylformamid. Bei der Zugabe des p-Fluornitrobenzols tritt eine stahlblaue Färbung auf, die bei Erwärmen in eine dunkelgrüne übergeht. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der vorangegangenen Vorschrift. Der Rückstand der Methylenchloridphase ergibt nach der Umkristallisation aus Äthanol gelbe Nadeln.

Schmp.:  $164^{\circ}$

Mischschmp. mit N.N-Dimethyl-p-nitroanilin:  $164^{\circ}$

Gef.: 57,08% C; 6,14% H; 16,73% N

6. Versuch zur Umsetzung von p-Fluornitrobenzol mit 1.3-Indandion

Die Umsetzung erfolgt analog der Vorschrift 1a; es werden verwendet: 0,25 g Natrium, 1,4 g Indandion und 1,5 g p-Fluornitrobenzol. Man erhitzt sechs Stunden zum Sieden. Beim Ansäuern der violetten, alkalischen Phase fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der aus Äthanol umkristallisiert wird.

rotbraune Nadeln

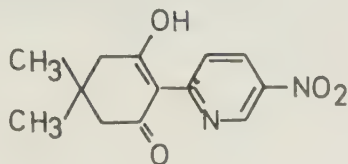
Schmp.:  $208^{\circ}$  Schmp. von Bindon laut Literatur<sup>24)</sup>:  $208^{\circ}$

Berechnet für Bindon: Ber.: 78,82% C; 3,67% H

$C_{18}H_{10}O_3$  (274,3)

Gef.: 78,37% C; 3,33% H

7. 2-(5-Nitropyridyl)-dimedon



Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift 1a; es werden verwendet: 0,25 g Natrium, 1,4 g Dimedon, 1,6 g

2-Chlor-5-nitro-pyridin und 25 ml Dimethylformamid. .  
Man erhitzt sechs Stunden zum Sieden. Beim Ansäuern  
der alkalischen Phase fällt ein braunes Rohprodukt  
aus, das aus Äthanol umkristallisiert wird.

gelbe Blättchen

Schmp.: 184°

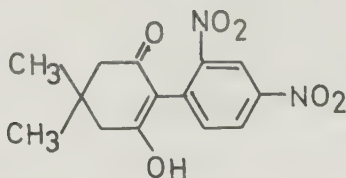
Ausbeute: 1,25 g (52% d. Th.)

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub> (248,2)

Ber.: 59,53% C; 5,38% H; 10,68% N

Gef.: 59,54% C; 5,38% H; 10,55% N

8. 2-(2.4-Dinitrophenyl)-dimedon



Man löst 0,25 g Natrium in 10 ml Äthanol und versetzt  
mit 1,4 g Dimedon und 2,1 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol.  
Dann wird das Reaktionsgemisch sechs Stunden auf dem  
Wasserbad zum Sieden erhitzt. Anschließend verdampft  
man das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in 60 ml  
Wasser und 50 ml 2n-Natronlauge auf und entfernt die  
Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Methylenchlo-  
rid. Die gereinigte alkalische Phase wird angesäuert  
und der entstandene Niederschlag abgesaugt.

gelbe Nadeln aus Äthanol

Schmp.: 254° (Zers.) Ausbeute: 1,95 g (63% d. Th.)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (306,3)

Ber.: 54,90% C; 4,61% H; 9,15% N

Gef.: 54,68% C; 4,70% H; 9,00% N

9. Umsetzung von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol

a. mit Nitromethan

Zu einer aus 2,3 g Natrium und 50 ml Äthanol bereiteten Alkoholatlösung gibt man 6,0 g Nitromethan. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Natriumsalz des Nitromethans löst man in 50 ml Dimethylformamid und erwärmt mit 20,0 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol sechs Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen des roten Gemisches wird mit 20 ml 10%iger Natronlauge versetzt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die so gereinigte wäßrige Lösung säuert man an und extrahiert sie mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Den Rückstand sublimiert man am Wasserstrahlvakuum.

gelbe Nadeln

Schmp.:  $112^{\circ}$  Ausbeute: 1,8 g (10% d. Th.)

Mischschmp. mit 2.4-Dinitrophenol:  $114^{\circ}$

$C_6H_4N_2O_5$  (184,1) Ber.: 39,14% C; 2,19% H; 15,21% N

Gef.: 39,21% C; 2,20% H; 14,99% N

b. mit Nitroäthan

Analog der vorhergehenden Vorschrift werden 7,5 g Nitroäthan und 20,0 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol umgesetzt.

gelbe Nadeln

Schmp.:  $114^{\circ}$  Ausbeute: 1,65 g (9,5% d. Th.)

Mischschmp. mit 2.4-Dinitrophenol:  $114^{\circ}$

Gef.: 39,03% C; 2,09% H

c. mit 2-Nitropropan

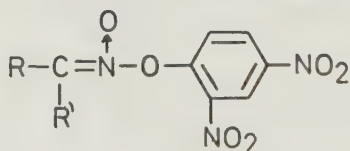
Die Umsetzung erfolgt analog der obigen Vorschrift. Es werden verwendet: 8,9 g 2-Nitropropan und 20,0 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol. Das abgekühlte Reaktionsgemisch nimmt man in Wasser auf und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird getrocknet, eingedampft und der Rückstand sublimiert. gelbe Nadeln

Schmp.: 114°      Ausbeute: 0,9 g (5% d. Th.)

Mischschmp. mit 2.4-Dinitrophenol: 114°

Gef.: 39,25% C; 2,16% H

10. Versuch zur Darstellung von O-2.4-Dinitrophenyl-aci-nitro-methan und O-2.4-Dinitrophenyl-aci-nitro-äthan



- a. 1,0 g Nitromethan wird in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 390 mg Kalium versetzt. Nach Beendigung der Reaktion fügt man 3,1 g 1-Fluor-2.4-dinitrobenzol hinzu. Das sich sofort tiefrot färbende Gemisch wird vierundzwanzig Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Den entstandenen Niederschlag filtriert man ab und chromatographiert die Lösung mit Tetrahydrofuran an einer Säule aus Aluminiumoxid-Woelm (neutral). Das gelbe Eluat engt man ein und kristallisiert die sich bildenden gelben Nadeln aus Tetrahydrofuran um. Diese Kristalle sintern zum Teil bei 100° zusammen; bei 168° ist das gesamte Kristallpulver geschmolzen. Man gibt die in Benzol gelöste Substanz auf eine Säule aus Aluminiumoxid-Woelm (sauer). Bei der Entwicklung mit Benzol tritt eine

scharfe Trennung in eine hellgelbe und eine tiefgelbe Zone ein. Die raschwandernde, hellgelbe Zone wird mit Benzol eluiert und das Eluat verworfen, da es nur geringe Mengen Substanz enthält. Die festhaftende, tiefgelbe Zone wandert mit Essigester, und man erhält einen gelben Durchlauf. Dieser ergibt nach dem Eindampfen hellgelbe Kristalle, die bei  $105^{\circ}$  schmelzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man reines Dinitrophenol.

Mischschmp. mit 2.4-Dinitrophenol:  $114^{\circ}$

Gef.: 39,21% C; 2,18% H; 15,52% N

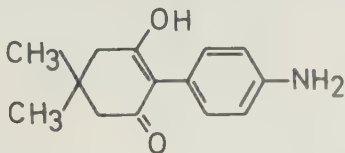
- b. Zu 1,5 g Nitroäthan, die in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst sind, werden 800 mg Kalium gegeben. Um die Reaktion zu beschleunigen, arbeitet man bei  $65^{\circ}$ . Nach Beendigung der Umsetzung versetzt man mit 3,6 g 1-Fluor-2.4-dinitrobenzol. Es entsteht sofort eine tiefrote Färbung. Nach vierundzwanzigstündigem Rühren erfolgt die Aufarbeitung wie bei der vorhergehenden Umsetzung.

gelbe Kristalle

Schmp.:  $114^{\circ}$

Mischschmp. mit 2.4-Dinitrophenol:  $114^{\circ}$

11. 2-(p-Aminophenyl)-dimedon



- a. 1,3 g 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon werden in 10 ml Tetrahydrofuran, 20 ml Äthanol und 2 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Langsam gibt man eine

Lösung von 5,0 g Zinn-II-chlorid in 12 ml konzentrierter Salzsäure hinzu. Nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird noch eine halbe Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann dampft man zur Trockne ein und verdünnt anschließend mit heißem Wasser. Zur Entfernung des Zinns wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach vollständiger Ausfällung filtriert man und engt am Vakuumumlaufverdampfer ein. Durch Abpuffern der salzsauren Aminlösung mit Natriumacetat fällt das Amin in Form farbloser Kristalle aus.

farblose Kristalle aus Äthanol

Schmp.: 219°      Ausbeute: 0,7 g (60% d. Th.)

$C_{14}H_{17}NO_2$  (231,3) Ber.: 72,70% C; 7,41% H; 6,06% N

Gef.: 72,57% C; 7,40% H; 5,50% N

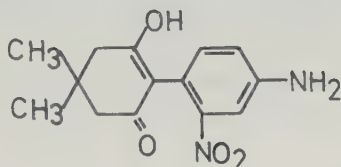
- b. 2,6 g 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon in 20 ml 2n-Natronlauge werden zu einer heißen Lösung von 7,0 g Natriumdithionit in 50 ml Wasser gegeben. Es tritt sofort Reduktion ein unter Entfärbung der roten, alkalischen Lösung. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden.

farblose Kristalle aus Äthanol

Schmp.: 218°      Ausbeute: 1,7 g (75% d. Th.)

Gef.: 72,46% C; 7,33% H; 6,03% N

12. 2-(2-Nitro-4-aminophenyl)-dimedon



Bei Siedetemperatur leitet man in eine Lösung von 2,0 g 2-(2.4-Dinitrophenyl)-dimedon in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 1 ml konzentriertem Ammoniak vierundzwanzig Stunden lang Schwefelwasserstoff ein. Danach wird der gelöste Schwefelwasserstoff verkocht und das Filtrat eingengt. Nach dem Ansäuern erhält man einen amorphen Niederschlag, der sich aus Äthanol umkristallisieren läßt.

orange Kristalle

Schmp.: 202°

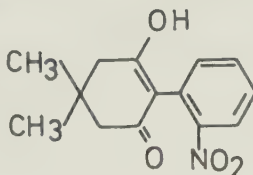
Ausbeute: 1,4 g (51% d. Th.)

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (276,3)

Ber.: 60,86% C; 5,84% H; 10,14% N

Gef.: 60,89% C; 6,13% H; 9,97% N

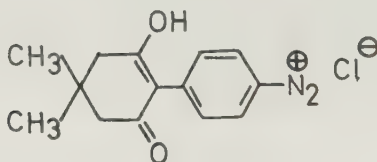
13. 2-(o-Nitrophenyl)-dimedon aus 2-(2-Nitro-4-amino-phenyl)-dimedon



1,1 g 2-(2-Nitro-4-aminophenyl)-dimedon werden in einer Mischung aus 3 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Wasser gelöst. Bei 0° gibt man langsam eine Lösung von 280 mg Natriumnitrit in 10 ml Wasser hinzu. Nach Beendigung der Diazotierung werden

8,0 g hypophosphorige Säure (60%) in die Lösung getropft. Es tritt eine sofortige Gasentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht im Eisschrank stehen und schüttelt dann mit Methylenchlorid aus. Den über Natriumsulfat getrockneten Extrakt dampft man ein und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp.: 235°  
Mischschmp. mit 2-(p-Nitrophenyl)-dimedon: 225°

14. 4-{2-Hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)}-benzoldiazoniumchlorid



500 mg 2-(p-Aminophenyl)-dimedon werden in Form des Hydrochlorids in 20 ml Eisessig und 5 ml Äthanol gelöst. Man fügt 0,5 ml Amylnitrit hinzu und rührt drei Stunden bei 0 - 5°. Danach fällt man das Diazoniumsalz mit Äther aus. Die hellgelben Kristalle werden nach einstündigem Stehenlassen vorsichtig abgesaugt. Die Substanz ist äußerst empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit, so daß es sich empfiehlt, das Salz in einer geschlossenen Apparatur abzusaugen. Beim Erwärmen verpuffen die Kristalle heftig, ohne vorher zu schmelzen.

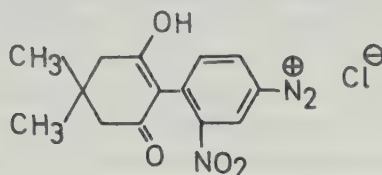
Ausbeute: 350 mg (67% d. Th.)

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (278,7)

Ber.: 60,39% C; 5,43% H; 10,06% N; 12,73% Cl

Gef.: 60,23% C; 5,28% H; 10,49% N; 12,10% Cl

15. 3-Nitro-4-(2-hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1))-benzoldiazoniumchlorid



620 mg 2-(2-Nitro-4-aminophenyl)-dimedon werden in Form des Hydrochlorids analog der vorhergehenden Vorschrift mit 0,7 ml Amylnitrit diazotiert.

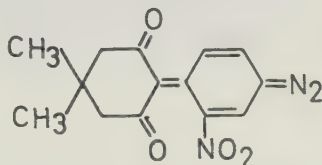
Ausbeute: 465 mg (72% d. Th.)

$C_{14}H_{14}N_3O_4Cl$  (323,8)

Ber.: 51,94% C; 4,36% H; 12,98% N; 10,95% Cl

Gef.: 51,75% C; 4,19% H; 12,80% N; 10,50% Cl

16. 2-(2-Nitro-4-diazophenyl)-dimedon



Man löst 650 mg 3-Nitro-4-(2-hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1))-benzoldiazoniumchlorid in 10 ml Wasser und versetzt mit einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der aus Methanol unter Zusatz von Äther bei Raumtemperatur umkristallisiert wird. Die Substanz ist lichtempfindlich. Bei schnellem Erwärmen verpufft sie heftig. Langsam erhitzt zersetzt sie sich bei etwa 210°.

violette Nadeln

Ausbeute: 360 mg (63% d. Th.)

$C_{14}H_{13}N_3O_4$  (287,3) Ber.: 58,54% C; 4,56% H; 14,63% N

Gef.: 58,68% C; 4,75% H; 14,06% N

58,71% C; 4,77% H; 14,13% N

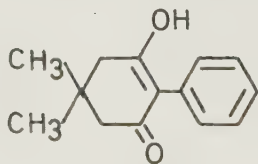
17. 4-(2-Hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-  
(1)-yl-(1))-benzoldiazoniumchlorid aus 2-(4-Diazo-  
phenyl)-dimedon und Chlorwasserstoff

Man löst 560 mg Diazoniumsalz in 10 ml Wasser und puffert mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung ab. Aus der roten wäßrigen Phase extrahiert man mit Methylenchlorid 2-(4-Diazophenyl)-dimedon, das sich violett in dem Methylenchlorid löst. In die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet und das entstandene Diazoniumsalz mit Äther ausgefällt.

Das IR-Spektrum des so erhaltenen Diazoniumsalzes stimmt mit dem nach Vorschrift 14 synthetisierten überein.

Gef.: 59,39% C; 5,44% H; 9,81% N

18. Zersetzung von 2-(4-Diazophenyl)-dimedon durch  
Licht in Methylenchlorid zu 2-Phenyldimedon



Die Lösung von 2-(4-Diazophenyl)-dimedon in Methylenchlorid wird solange dem Einfluß von diffusem

Tageslicht ausgesetzt, bis die violette Färbung in eine gelbe übergegangen ist. Man dampft ein, nimmt den gelben, öligen Rückstand in Methylenchlorid auf und extrahiert mit 2n-Natronlauge. Man destilliert die organische Phase am Hochvakuum und erhält ein gelbes Öl, das bei  $160^{\circ}$  und 0,2 Torr übergeht. Die alkalische Phase wird angesäuert, mit Methylenchlorid extrahiert und die erhaltene organische Ausschüttelung zur Trockne eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Äthanol um.

farblose Kristalle

Schmp.:  $192^{\circ}$  Ausbeute: 25% d. Th.

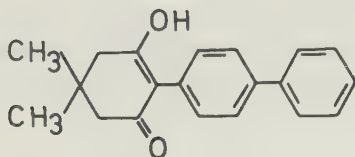
Mischschmp. mit 2-Phenyldimedon:  $193^{\circ}$

$C_{14}H_{16}O_2$  (216,3) Ber.: 77,75% C; 7,46% H

Gef.: 76,43% C; 7,29% H

Gelbes Öl Kp :  $160^{\circ}$  bei 0,2 Torr

19. 2-(p-Diphenyl)-dimedon aus 2-(4-Diazophenyl)-dimedon und Benzol durch Einwirkung von Licht



560 mg 4-(2-Hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1))-benzoldiazoniumchlorid werden in 10 ml Wasser gelöst und mit Natriumbikarbonat abgestumpft. Das gebildete Diazophenyldimedon extrahiert man mit Benzol. Diese Lösung wird so lange dem Einfluß von diffusem Tageslicht ausgesetzt, bis die violette

Färbung in eine gelbe übergegangen ist. Danach dampft man ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um.

farblose Kristalle

Schmp.: 205-206°

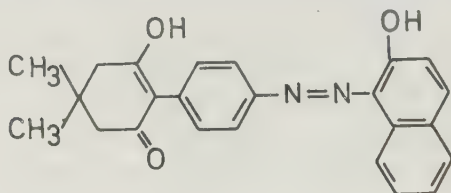
Ausbeute: 40% d. Th.

$C_{20}H_{20}O_2$  (292,4)

Ber.: 82,16% C; 6,89% H

Gef.: 82,44% C; 6,98% H

20. 1-(2-Hydroxy-6-oxo-4,4-dimethyl-cyclohexen-  
(1)-yl-(1))-benzol-< 4 azo 1 >-naphthol-(2)



- a. Das in Methylenchlorid gelöste 2-(4-Diazophenyl)-dimedon wird mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthol in 2n-Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Ansäuern der wässrigen Phase entsteht ein Niederschlag, der in Methylenchlorid aufgenommen wird. Man verdampft das Lösungsmittel und sublimiert am Wasserstrahlvakuum. Der Sublimationsrückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert.

rote Nadeln

Schmp.: 251°

Ausbeute: 65% d. Th.

$C_{24}H_{22}N_2O_3$  (386,4)

Ber.: 74,59% C; 5,74% H; 7,25% N

Gef.: 74,16% C; 5,88% H; 6,76% N

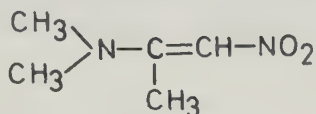
- b. 460 mg 2-(p-Aminophenyl)-dimedon werden in 1,2 ml konzentrierter Salzsäure und 40 ml Wasser gelöst. Dann fügt man tropfenweise 140 mg Natriumnitrit in 2,0 ml Wasser hinzu. Nach der Diazotierung wird

das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 288 mg  $\beta$ -Naphthol in 15 ml 2n-Natronlauge gegeben. Der gebildete Azofarbstoff fällt nach dem Ansäuern als roter Niederschlag aus.

rote Nadeln aus Acetonitril

Schmp.:  $251^{\circ}$  Gef.: 74,11% C; 5,74% H; 7,35% N

21. 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1)



Eine Mischung aus 34,8 g N.N-Dimethylacetamid und 50,4 g Dimethylsulfat wird vier Stunden lang auf  $60 - 80^{\circ}$  erhitzt. Den entstandenen Komplex gießt man unter Kühlung zu einer aus 9,2 g Natrium und 800 ml Äthanol bereiteten Alkoholatlösung. Nach Zugabe von 26,4 g Nitromethan wird das Gemisch ein- einhalb Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Den nach dem Eindampfen erhaltenen Rückstand extrahiert man wiederholt mit Methylenchlorid, verdampft das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um.

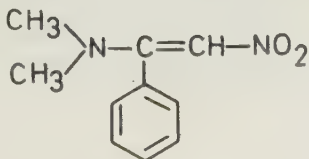
hellgelbe Kristalle

Schmp.:  $82^{\circ}$  Ausbeute: 15,5 g (30% d. Th.)

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  (130,1) Ber.: 46,15% C; 7,74% H; 21,52% N

Gef.: 46,11% C; 7,66% H; 21,24% N

22. 1-Nitro-2-dimethylamino-2-phenyl-äthylen



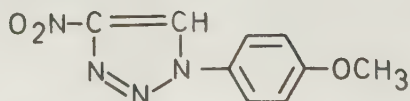
Die Darstellung erfolgt analog der vorhergehenden

Vorschrift; es werden verwendet: 7,45 g N,N-Dimethylbenzamid, 6,3 g Dimethylsulfat, 3,3 g Nitromethan, sowie eine Lösung von 1,15 g Natrium in 100 ml Äthanol. Das entstehende Öl scheidet beim Stehen im Eisschrank hellgelbe Kristalle aus. Diese werden aus Isopropanol umkristallisiert.  
Schmp.: 127 - 128°      Ausbeute: 1,9 g (20% d. Th.)

23. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4-Nitro-1-aryl-1.2.3-triazolen und deren 5-Methyl- bzw. 5-Phenylderivaten

In äquimolaren Mengen werden 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen bzw. dessen 1-Methyl- oder 1-Phenyl-derivat und das betreffende Arylazid in einem Reagenzglas fünfundvierzig Minuten lang auf 120 - 130° erhitzt. Nach dem Erkalten verreibt man mit Chloroform und saugt ab. Den festen Rückstand kristallisiert man aus den bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Lösungsmitteln um.

23a. 4-Nitro-1-(4-methoxyphenyl)-1.2.3-triazol



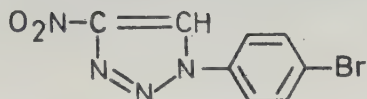
460 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und 600 mg 4-Methoxyphenylazid werden nach Vorschrift 23 umgesetzt.

farblose Nadeln aus Chloroform

Schmp.: 157°      Ausbeute: 315 mg (36% d. Th.)

$C_9H_8N_4O_3$  (220,2)      Ber.: 49,10% C; 3,66% H; 25,45% N  
Gef.: 49,56% C; 3,68% H; 25,19% N

23b. 4-Nitro-1-(4-bromphenyl)-1.2.3-triazol



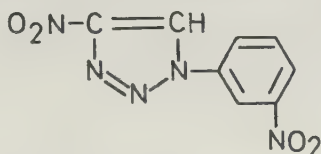
460 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und 800 mg Bromphenylazid werden nach Vorschrift 23 umgesetzt. farblose Kristalle aus Methylenchlorid

Schmp.: 215° Ausbeute: 400 mg (40% d. Th.)

$C_8H_5N_4O_2Br$  (269,1) Ber.: 35,71% C; 1,87% H; 20,82% N

Gef.: 35,59% C; 1,99% H; 20,71% N

23c. 4-Nitro-1-(3-nitrophenyl)-1.2.3-triazol



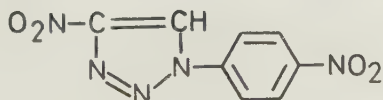
460 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und 660 mg 3-Nitrophenylazid werden nach Vorschrift 23 umgesetzt. farblose Nadeln aus Wasser

Schmp.: 168° Ausbeute: 1080 mg (92% d. Th.)

$C_8H_5N_5O_4$  (235,2) Ber.: 40,86% C; 2,14% H; 29,78% N

Gef.: 41,20% C; 2,10% H; 29,68% N

23d. 4-Nitro-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol



1,1 g 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und 1,6 g 4-Nitrophenylazid werden nach Vorschrift 23 umgesetzt.

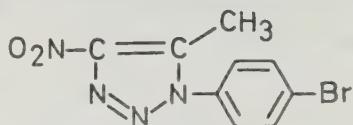
farblose Nadeln aus Chloroform

Schmp.: 207-208° Ausbeute: 1,2 g (95% d. Th.)

$C_8H_5N_5O_4$  (235,2) Ber.: 40,86% C; 2,14% H; 29,78% N

Gef.: 40,10% C; 1,87% H; 29,33% N

23e. 4-Nitro-5-methyl-1-(4-bromphenyl)-1.2.3-triazol



690 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1) und  
1200 mg 4-Bromphenylazid werden nach Vorschrift  
23 umgesetzt.

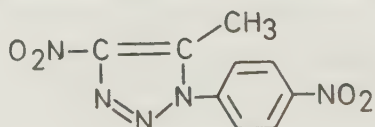
farblose Nadeln aus Äthanol

Schmp.: 155° Ausbeute: 800 mg (47% d. Th.)

$C_9H_7N_4O_2Br$  (283,1) Ber.: 38,18% C; 2,49% H; 19,79% N

Gef.: 38,93% C; 2,49% H; 19,58% N

23f. 4-Nitro-5-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol



460 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1) und  
640 mg 4-Nitrophenylazid werden nach Vorschrift  
23 umgesetzt.

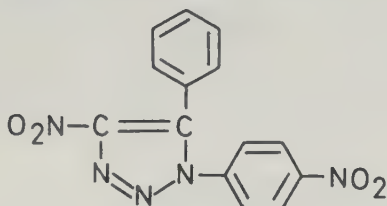
farblose Kristalle aus Isopropanol

Schmp.: 158° Ausbeute: 620 mg (62% d. Th.)

$C_9H_7N_5O_4$  (249,2) Ber.: 43,38% C; 2,83% H; 28,11% N

Gef.: 43,54% C; 2,82% H; 27,94% N

23g. 4-Nitro-5-phenyl-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol



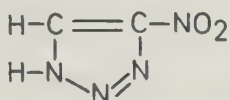
400 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-2-phenyl-äthylen und 330 mg 4-Nitrophenylazid werden nach Vorschrift 23 umgesetzt.

farblose Kristalle aus Chloroform

Schmp.: 198° Ausbeute: 495 mg (80% d. Th.)

$C_{14}H_9N_5O_4$  (311,3) Ber.: 54,03% C; 2,91% H; 22,50% N  
Gef.: 53,92% C; 3,09% H; 21,72% N

24. 4-Nitro-1.2.3-triazol



a. 460 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und 720 mg Benzolsulfonsäureazid werden in 5 ml Chloroform sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches scheiden sich farblose Kristalle aus, die abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert werden.

farblose Nadeln aus Wasser

Schmp.: 160-162° Ausbeute: 120 mg (25% d. Th.)

$C_2H_2N_4O_2$  (114,1) Ber.: 21,06% C; 1,76% H; 49,12% N  
Gef.: 20,76% C; 1,73% H; 48,72% N

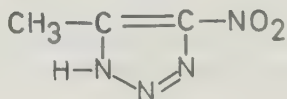
- b. 460 mg 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen und 800 mg p-Toluolsulfonsäureazid werden analog der vorhergehenden Vorschrift umgesetzt.

farblose Nadeln

Schmp.: 160-162° Ausbeute: 150 mg (30% d. Th.)

Mischschmp.: 160-162°

25. 4-Nitro-5-methyl-1.2.3-triazol



1,1 g 1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1) und 1,8 g Benzolsulfonsäureazid werden in 10 ml Chloroform analog Vorschrift 24 umgesetzt.

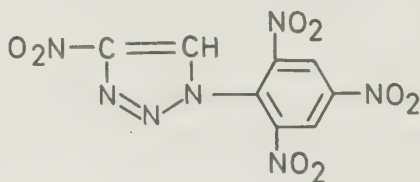
farblose Nadeln aus Chloroform

Schmp.: 185° Ausbeute: 310 mg (24% d. Th.)

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$  (128,1) Ber.: 28,13% C; 3,15% H; 43,74% N

Gef.: 28,27% C; 3,22% H; 43,16% N

26. 4-Nitro-1-(2.4.6-trinitrophenyl)-1.2.3-triazol



Zu einer Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ml Äthanol gibt man 1,1 g 4-Nitro-1.2.3-triazol, 10 ml Dimethylformamid und 2,5 g Pikrylchlorid in 20 ml Methylenchlorid. Anschließend erhitzt man drei Stunden zum Sieden. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt

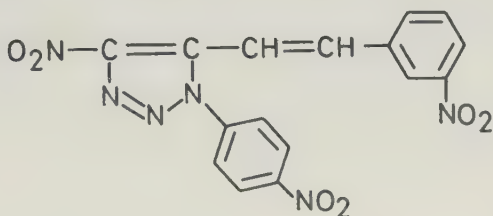
und aus Acetonitril umkristallisiert. Die Substanz explodiert bei schnellem Erhitzen.

farblose Nadeln

Schmp.: 252° (unter Zersetzung) Ausbeute: 960 mg  
(30% d. Th.)

$C_8H_3N_7O_8$  (325,2) Ber.: 29,55% C; 0,93% H  
Gef.: 29,25% C; 0,89% H

27. 4-Nitro-5-(3-nitro-styryl)-1-(4-nitrophenyl)-  
1.2.3-triazol



500 mg 4-Nitro-5-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1.2.3-triazol, 300 mg m-Nitrobenzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin werden zusammen fünfzehn Minuten lang auf 170° erhitzt; danach hält man das Gemisch noch eineinhalb Stunden lang bei einer Temperatur von 150°. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und über neutrales Aluminiumoxid-Woelm filtriert. Das eingedampfte Filtrat ergibt einen hellgelben Rückstand, der aus Aceton umkristallisiert wird.

hellgelbe Nadeln

Schmp.: 200° Ausbeute: 190 mg (25% d. Th.)

$C_{16}H_{10}N_6O_6$  (382,3) Ber.: 50,27% C; 2,64% H; 21,98% N  
Gef.: 50,28% C; 2,65% H; 21,04% N



Diese Arbeit wurde in dem von

Herrn Professor Dr. Horst Böhme

geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und  
Lebensmittelchemie auf Anregung und unter Anleitung  
von

Herrn Professor Dr. Theodor Severin

angefertigt.

Für die großzügige Förderung und Unterstützung der  
vorliegenden Arbeit spreche ich Herrn Professor  
Dr. H. Böhme und Herrn Professor Dr. Th. Severin  
meinen herzlichen Dank aus.



## Lebenslauf

Am 15. Februar 1935 wurde ich in Sulzbach/Saar als Sohn des Augenarztes Dr. med. Adolf Dahlström und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Blaesius, geboren. Von Herbst 1941 an besuchte ich die Volksschule in Sulzbach/Saar und ab 1946 das Staatliche Realgymnasium in Sulzbach/Saar, an dem ich 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Meine nachfolgende Praktikantenzeit in der Berg- und Hüttenapotheke in Friedrichsthal/Saar bei Herrn Apotheker Karl-Heinz Fürstenberger schloß ich im Herbst 1957 mit dem pharmazeutischen Vorexamen ab.

Vom Wintersemester 1957/58 bis zum Sommersemester 1960 studierte ich an der Philipps-Universität Marburg Pharmazie und bestand im Herbst 1960 das pharmazeutische Staatsexamen. Seit Frühjahr 1962 arbeite ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Theodor Severin an meiner Dissertation.

Seit Oktober 1963 habe ich die Verwaltung einer Assistentenstelle an dem von Herrn Professor Dr. Horst Böhme geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie inne. Die Bestallung als Apotheker wurde mir im November 1961 erteilt. Im April 1965 heiratete ich die Apothekerin Helga Syring.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Böhme, Büsing, Dimroth, Drawert, Kautsky, Kuhn, Mahr, Pirson, Schmid, v. Stosch und Walcher.









